



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Mangânês porfirinas suportadas em sílica mesoporosa SBA-15 para oxidação biomimética de hidrocarbonetos

Jenny Andrea García Barrero

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

2023

JENNY ANDREA GARCIA BARRERO

Manganês porfirinas suportadas em sílica mesoporosa SBA-15 para oxidação biomimética de hidrocarbonetos

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**.

Orientadora: Profa. Yassuko Iamamoto

RIBEIRÃO PRETO-SP

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Garcia Barrero, Jenny Andrea

Manganês Porfirinas suportadas em sílica mesoporosa SBA-15 para oxidação biomimética de hidrocarbonetos. Ribeirão Preto, 2023.

113 p.

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP– Área de concentração: Química.

Orientadora: Iamamoto, Yassuko.

1. Manganês porfirinas aminofluorossustituídas. 2. SBA-15.
3. Catálise biomimética do CYP450

Nome: Jenny Andrea Garcia Barrero

Título: Manganês Porfirinas suportadas em sílica mesoporosa SBA-15 para oxidação biomimética de hidrocarbonetos

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.**

Aprovado em: Ribeirão Preto– SP, _____ de _____ de 2023.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ **Instituição:** _____

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Prof. Dr. _____ **Instituição:** _____

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

Prof. Dra: Yassuko Iamamoto (Orientadora) **Instituição:** FFCLRP– USP

Julgamento: _____ **Assinatura:** _____

AGRADECIMENTOS

Em mim está, dar um extenso agradecimento àqueles que estiveram mais próximas na minha evolução ao longo do mestrado, com sua contribuição direta e indireta desta minha pesquisa. Começando com a Professora Dra. Yassuko Yamamoto, por seu recebimento ao grupo de pesquisa de bioinorgânica, sua orientação e inspiração no caminho para a autonomia e liderança.

Aos meus pais, Saul Garcia e Elsa Barrero; às minhas irmãs Nidia, Maribel e Marcela García e especialmente ao meu sobrinho Joseph Cañas García, todos eles por serem minha fonte de inspiração mais valiosa.

A Fabricio Zanardi pela ajuda na minha etapa de aprendizagem e treinamento no mundo das porfirinas.

Ao grupo do laboratório das terras raras, pela cordialidade e disposição do espaço, que permitiu o desenvolvimento de uma parte deste trabalho; com agradecimento especial ao professor Dr. Osvaldo Serra, Dr. Claudio Neri e Dra. Ayla Galaço.

Ao Jairo pelo apoio.

Especial agradecimento para Nayara Raimundo, Alan Maicon, Tais Suelen, Guilherme Aguilar, Allan Oliveira pela amizade desde minha chegada ao Brasil. Ao time de basquete.

Agradeço ao programa de Química da Universidade de São Paulo pela disponibilidade de seus docentes, técnicos, colegas de mestrado e doutorado e funcionários que contribuíram no desenvolvimento de minha pesquisa. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Finalmente, a Deus pelos caminhos que abriu e continua abrindo ante meus olhos.

RESUMO

GARCIA BARRERO, J.A. **Manganês Porfirinas suportadas em sílica mesoporosa SBA-15 para oxidação biomimética de hidrocarbonetos**. 2023. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023.

As porfirinas sintéticas como manganês tetraquis pentafluorofenil porfirina (MnTPFPP) tem mostrado ter comportamento biomimético do CYP450 com altos rendimentos para o ciclohexanol na presença do iodosilbenzeno como agente doador de oxigênio, podendo modular seu comportamento catalítico com a modificação dos grupos periféricos. Inspirados no efeito modulador, foram obtidos catalisadores de manganês porfirinas substituídas nas posições *para* dos grupos periféricos fluorofenil da porfirina por grupos N,N-dimetilamina (-N(CH₃)₂) e imobilizadas covalentemente em SBA15APS. As sínteses dos catalisadores foram realizadas seguindo dois métodos, o primeiro método consistindo de duas etapas, começando com a substituição nucleofílica do -F por -N(CH₃)₂ nas posições *para* da H₂TPFPP, e subsequente etapa de metalação com manganês. No segundo método, a substituição nucleofílica e a metalação ocorreram simultaneamente (*one pot*) partindo da tetraquis-pentafluorofenil porfirina (H₂TPFPP). Todas as espécies foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e espectrometria de massas. No primeiro método foram obtidas três manganês porfirinas (MnPs) com diferente grau de substituição: MnP(mono- aminossustituição), MnP(di-aminossustituição) e MnP(tri-aminossustituição), enquanto no segundo método foram obtidas duas frações de MnPs: MnP(F5) constituída por uma mistura de porfirinas com di- e tri-aminossustituição e MnP(F6) constituída por uma mistura de porfirinas mono- e di- aminossustituição. Por sua vez, o suporte SBA-15 foi funcionalizado com grupos aminopropil silano obtendo SBA15APS; foi caracterizado por FTIR e DSC/TGA, com posterior imobilização de porfirinas. Com a imobilização foram obtidos os catalisadores suportados MnTPFPPCl-SBA15APS, MnP(mono-AS)SBA15APS, MnP(di-AS)SBA15APS, MnP(tri-AS)SBA15APS, MnP(F5)SBA15APS e MnP(F6)SBA15APS, que foram analisados por espectroscopia de reflectância difusa (λ_{max} 460 nm). A quantificação das porfirinas imobilizadas indicaram uma relação mol MnP/g catalisador (*loading*) de 0,97, 1,33, 1,37, 1,04, 0,57, 0,72 ($\times 10^{-5}$ mol MnP/g catalisador), respectivamente.

Foram obtidos catalisadores com alta eficiência e estabilidade nas reações de oxidação de (Z)-cicloocteno, verificado pelos altos rendimentos (100 %) e altos valores do *turnover number*

(TON) em dez ciclos de reação. Os valores de TON foram maiores para os catalisadores MnP(F5)SBA15APS (mistura de porfirinas com di- e tri- aminossustituição) e MnP(F6)SBA15APS (mistura de porfirinas com mono- e di- aminossustituição) com 1408 e 1225 respectivamente. Os resultados obtidos indicaram uma possível relação entre o valor do *loading* e o TON, provavelmente devido a uma distribuição favorável das MnPs quando se tem baixo *loading*.

Os resultados catalíticos de oxidação do cicloexano, indicaram duas vias de reação, a via biomimética e a via radicalar. Foi demonstrado o efeito do confinamento das MnPs nos mesoporos da SBA15APS, indicando o favorecimento da formação da espécie ativa $Mn^V(O)P$ (via biomimética) na oxidação do cicloexano. Nesse sentido, o melhor catalisador foi MnP(di-AS)SBA15APS.

As oxidações do cicloexano na presença de imidazol como ligante axial nos catalisadores suportados favoreceram a via biomimética devido ao fato de levar a uma maior estabilidade da espécie ativa, $Mn^V(O)P$. O efeito positivo da sinergia existente entre imidazol e sistema confinado (mesoporo da SBA15APS) simula de forma adequada o sistema biológico CYP450.

Palavras-chave: Manganês porfirinas aminofluorossustituídas. SBA-15. Catálise biomimética do CYP450. Oxidação de hidrocarbonetos.

ABSTRACT

GARCIA BARRERO, J.A. **Manganese Porphyrins supported on mesoporous silica SBA-15 for biomimetic oxidation of hydrocarbons**. 2023. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023

Amino-substituted manganese porphyrins catalysts covalently immobilized on SBA15APS were obtained. The synthesis of the catalysts were carried out following two methods, the first method was the nucleophilic substitution of H₂TPFPP in the position *para* of -F by -N(CH₃)₂, and subsequent manganese insertion. In the second method, nucleophilic substitution and manganese insertion occurred simultaneously (one pot) in the H₂TPFPP. All species were characterized by UV-Vis, Fourier transform infrared spectroscopy and mass spectrometry. In the first method, three MnPs were obtained: MnP(mono-AS), MnP(di-AS) and MnP(tri-AS); while in the second method two MnPs were obtained: MnP(F5) (mixture of di- and tri-amino-substituted porphyrin) and MnP(F6) (mixture of mono- and di-amino-substituted porphyrin). The SBA-15, in turn, was functionalized by obtaining SBA15APS, which was characterized by FTIR and DSC/TGA, with subsequent porphyrin immobilization. The supported catalysts MnTPFPPCl-SBA15APS, MnP(mono-AS)SBA15APS, MnP(di-AS)SBA15APS, MnP(tri-AS)SBA15APS, MnP(F5)SBA15APS and MnP(F6)SBA15APS were obtained, which were analyzed by diffuse reflectance spectroscopy. The quantification of immobilized porphyrins indicated the ratio mol MnP/g catalyst (loading) of 0.97, 1.33, 1.37, 1.04, 0.57, 0.72 x 10⁻⁵ mol MnP/g catalyst respectively.

Catalysts with high efficiency and stability were obtained in the reaction oxidation of (*Z*)-cyclooctene, which were verified by the high yields (100 %) and high turnover number (TON) values. The highest values of TON were obtained for the catalysts MnP(F5)SBA15APS (mixture of di- and tri- amino-substituted porphyrins) and MnP(F6)SBA15APS (mixture of mono- and di- amino-substituted porphyrins) with 1408 and 1225, respectively. The results obtained indicated a possible relationship between the loading value and the TON, probably due to a favorable distribution of MnPs when the loading is low.

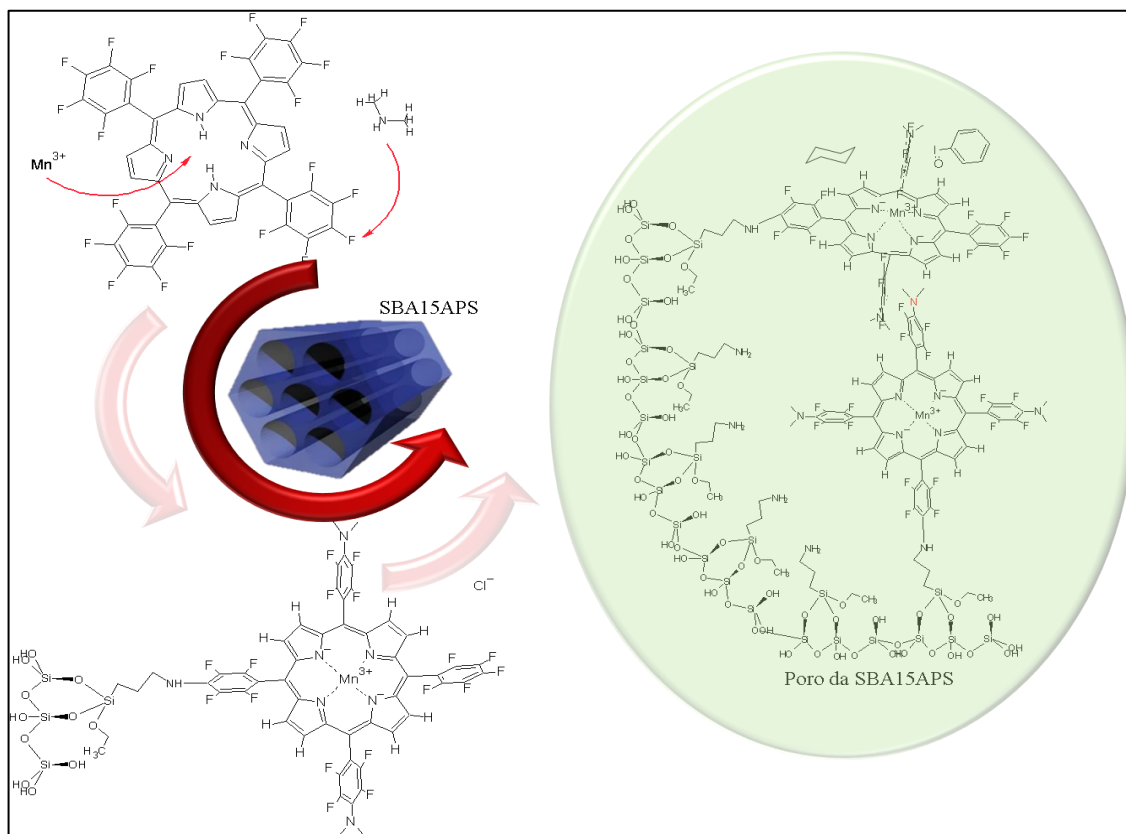
The catalytic results of cyclohexane oxidation indicated two reaction pathways, the biomimetic pathway and the radical pathway. The confinement effect of MnPs in the SBA15APS mesopores was demonstrated, indicating the favoring of the active species Mn^V(O)P formation

(biomimetic pathway) in the oxidation of cyclohexane. In this sense, the best catalyst was MnP(di-AS)SBA15APS.

The oxidations of cyclohexane in the presence of imidazole as the axial ligand in supported catalysts favored the biomimetic route since they increased the stability of the active species, MnV(O)P. The positive synergy between imidazole and the constrained system (SBA15APS mesoporous form) accurately mimics the biological CYP450 system.

Keywords: Manganese porphyrins amino-fluoro-substituted. SBA-15. Biomimetic catalysis of CYP450. Hydrocarbon oxidation.

GRAPHICAL ABSTRACT



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Reações catalisadas por CYP450 (ZUCCA et al., 2016)	1
Figura 2 Estrutura molecular da Fe(III)Protoporfirina IX com ligante axial de resíduos de cisteína.....	2
Figura 3 Mecanismo catalítico geral de CYP450. Adaptado de (NAKAGAKI et al., 2019; ZUCCA et al., 2016)	3
Figura 4 Estrutura de a) Porfirina base livre b) metaloporfirina	5
Figura 5 Estrutura das porfirinas a) primeira geração: tetrafenilporfirina (TTP) b) segunda geração: meso tetraquis (pentafluorofenil) porfirina (TPP).	6
Figura 6. Diagrama de orbitais moleculares metal-porfirina. Adaptado de: Gunter, (1991) e Boucher (1972).	7
Figura 7. Espectro UV-Vis da porfirina base livre (linha sólida) e MnP (linha cortada). Fonte: Zanardi (2018)	8
Figura 8 Mecanismo de epoxidação de alcenos mediado pela espécie ativa Mn ^V (O)P. Adaptado de Ishimizu et al.,(2021).....	9
Figura 9 Mecanismo de reação das MnPs. Adaptado de: (LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006)	10
Figura 10. Estrutura do sitio ativo do P450cam. Adaptado de: Kadish (2000).....	11
Figura 11. Estrutura do sitio ativo do CcP. Adaptado de: Kadish (2000).....	12
Figura 12. Efeito do ligante axial imidazol na manganês porfirina.	12
Figura 13 Metaloporfirina imobilizada na superfície de um material mesoporoso.....	13
Figura 14 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da SBA-15	15
Figura 15 Espectro infravermelho por transformada de Fourier para a SBA-15	28
Figura 16 Reação de sililação para inserção de APTES na superfície do suporte, método pós-síntese (grafting) Fonte: Própria	29
Figura 17 Termograma de SBA-15 antes da funcionalização com APTES	30
Figura 18 Termograma da SBA15APS, método de grafting (modificação pós-síntese).....	30
Figura 19 Tipos de interações ou ligações associadas a etapas de perda de massa no TGA-DSC para SBA15APS. Fonte própria.....	31
Figura 20 Mecanismo de substituição nucleofílica aromática na posição para- do anel pentafluorofenil (WADE, 2012).....	32

Figura 21 Porfirinas a) mono- b) trans- di- c) cis- di d) tri- e e) tetra- substituída pela N,N-dimetilamina	33
Figura 22. Placas de TLC no monitoramento da reação de aminossustituição da H ₂ TPFPP, ao longo de 5 h, método 1. Banda à esquerda: referência da base livre, H ₂ TPFPP. Bandas à direita: 2 h, H ₂ TPFPP (predomina) e mono-AS; 3 h, H ₂ TPFPP, mono-AS (predomina) e di-AS; 4 h, H ₂ TPFPP, mono-AS e di-AS (predominam); 5 h, H ₂ TPFPP, mono-AS, di-AS (predominam) e tri-AS.	34
Figura 23 Mecanismo de hidrólise da N,N-dimetilformamida (DMF).....	35
Figura 24 Manganês porfirinas a) mono-AS b) trans di-AS c) cis di-AS d) tri-AS e e) tetra-AS pela N,N-dimetilamina	35
Figura 25. Espectro de massas para F2 , mono-aminossustituição da 5,10,15,20 (tetraquis - pentafluorofenil) porfirina base livre. Análise com ajuda do software de acesso livre, ChemSketch.....	36
Figura 26 Espectro de massas para F3 , di-amino substituição da 5,10,15,20(tetraquis-pentafluorofenil) porfirina base livre.	36
Figura 27 Espectro de massas para F4 , tri-amino substituição da 5,10,15,20 (tetraquis-pentafluorofenil) porfirina base livre	37
Figura 28 Espectro de massas para F5 de metalação e amino substituição simultânea da 5,10,15,20 (tetraquis -pentafluorofenil) porfirina base livre.	38
Figura 29 Espectro de massas (modo positivo) para a amostra F6 da metalação e amino substituição simultânea da 5,10,15,20 (tetraquis-pentafluorofenil) porfirina.	38
Figura 30 Espectros UV-Vis para as porfirinas base livre (linha preta) e metaladas (linha vermelha), em DCE. a) H ₂ TPFPP e MnTPFPP. b) H ₂ P(mono-AS) e MnP(mono-AS) c) H ₂ P(di-AS) e MnP(di-AS) d) H ₂ P(tri-AS) e MnP(tri-AS).	40
Figura 31 Espectros UV-Vis para as porfirinas aminossustituídas e metaladas (linha vermelha), em DCE. a) MnP(F5) b) MnP(F6).....	40
Figura 32 Espectro infravermelho com transformada de Fourier na faixa dos 4000 cm ⁻¹ - 400 cm ⁻¹ para as MnPs.....	42
Figura 33 Espectro FTIR para as H ₂ P e MnPs das porfirinas mono-, di-, triaminos- substituidas e a 5,10,15,20(tetraquis-pentafluorofenil) porfirina, em KBr (4000 cm ⁻¹ -2500 cm ⁻¹).	43
Figura 34 Espectro FTIR para a H ₂ TPFPP e para as MnPs obtidas pelo método 2, amino-substituição e metalação simultânea (fracções F5 e F6) em KBr (4000 cm ⁻¹ -2500 cm ⁻¹).	43
Figura 35 Representação da reação de substituição na imobilização das porfirinas	44

Figura 36. Espectros de absorção na região de 300 nm - 800 nm pela espectroscopia de refletância difusa. a) MnTPFPFPCl b) MnP(mono-AS) c) MnP(di-AS) d) MnP(tri-AS) suportadas na SBA15APS.	45
Figura 37. Espectros de absorção na região de 300 - 800 nm pela espectroscopia de refletância difusa. a) MnP(F5) e b) MnP(F6) suportadas na SBA15APS.	45
Figura 38 Espectro de absorção UV-Vis para o catalisador MnP(F5) em DMF com adição de H ₂ O ₂	47
Figura 39 Representação de manganês porfirinas imobilizadas no interior do poro SBA15APS. Sistema heterogêneo confinado dos catalisadores a) distribuição com alto loading e b) distribuição com baixo loading.....	50
Figura 40 Mecanismo de reação das MnPs na oxidação de alcano para a formação de álcool e cetona. Fonte: adaptação de (FONTECAVE; MANSUY, 1984a; LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006).....	52
Figura 41 Mecanismo de reação Russell na oxidação do cicloexano, com a intervenção do oxigênio molecular.....	53
Figura 42. Representação de manganês porfirinas imobilizadas no interior do poro SBA15APS. Sistema confinado de catalisadores heterogêneos	57
Figura 43 Representação molecular da coordenação MnP-Imidazol dentro do poro SBA15APS.	58
Figura 44A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da (mono-AS) porfirina base livre.	73
Figura 45A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da (di-AS) porfirina base livre	73
Figura 46A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da (tri-AS) porfirina base livre	74
Figura 47A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da 5,10,15,20-tetraquis (pentafluorofenil) porfirina manganês.	75
Figura 48A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(mono-AS) porfirina.	75
Figura 49A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(di-AS) porfirina.	76
Figura 50A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(tri-AS) porfirina.	76
Figura 51A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(tri-AS) porfirina.	76
Figura 52A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnTPFPFPCl-SBA15APS.	78

Figura 53A. Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(mono-AS)SBA15APS.....	79
Figura 54A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(di-AS)SBA15APS.....	79
Figura 55A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(tri-AS)SBA15APS.....	80
Figura 56A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(F5AS)SBA15APS.....	80
Figura 57A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(F5AS)SBA15APS.....	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Características texturais da SBA-15 através da isoterma de adsorção-dessorção de N ₂	16
Tabela 2. Resultados da análise termogravimétrica para SBA15 e SBA15APS.....	31
Tabela 3 Valores do Loading das MnPs suportadas em SBA15APS	44
Tabela 4 Resultados catalíticos da oxidação do (Z)-cicloocteno pelas MnPs nos sistemas heterogêneos, com reciclagens de reação (TON)	48
Tabela 5 Catálise oxidativa do CE nos sistemas heterogêneos (1) e homogêneos (2) para as MnP (A-F).	51
Tabela 6 Resultados do teste catalítico do cicloexano com MnPs suportados em SBA15APS (catálise heterogênea, A3-F3) e MnPs em solução (catálise homogênea, A4-F4) na ausência e presença de imidazol.....	60
Tabela 7A. Constantes de velocidade das reações de epoxidação de (Z)-cicloocteno para catalises heterogênea.....	78
Tabela 8A Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano para catalises heterogênea.....	82
Tabela 9A Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano para catalises homogênea.....	82
Tabela 10A. Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano e co-catalisador imidazol para sistemas de reação heterogênea.	83
Tabela 11A. Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano e co-catalisador imidazol para sistemas de reação homogênea.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURA	CONCEITO
ACN	Acetonitrila
APTES	Aminopropil trietoxisilano
BET	Isotermas de adsorção, método Brunauer, Emmett, Teller
CE	Cicloexano
C_m	Carbono <i>meso</i>
C_{ph}	Carbono do grupo fenila
CYP450	Citocromo P450
C_α	Carbono <i>alfa</i>
C_β	Carbono <i>beta</i>
DCE	Dicloroetano
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
ESI-MS	Espectrometria de massas com fonte de ionização electrospray
F2	<i>Fração 2</i> : Cloreto de <i>meso</i> -5-(4-dimetilamino-2,3,5,6 tetrafluorofenil)-10,15,20-pentafluorofenilporfirina Manganês

F3	<i>Fração 3:</i> Cloreto de <i>meso</i> -5,15-(4-dimetilamino-2,3,5,6 tetrafluorofenil)- 10,20-pentafluorofenilporfirina Manganês
F4	<i>Fração 4:</i> Cloreto de <i>meso</i> -5,10,15-(4-dimetilamino-2,3,5,6 tetrafluorofenil)-20-pentafluorofenilporfirina Manganês
F5(AS)	Fração 5 amino substituída
F6(AS)	Fração 6 amino substituída
FTIR	Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier
GC-FID	Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama.
H₂TPFPP	<i>meso</i> -5,10,15,20-tetraquis pentafluorofenilporfirina base livre
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MeOH	Metanol
MnP(di-AS)SBA15APS	F3 (...) imobilizada no suporte
MnP(F5-AS)SBA15APS	F5 (...) imobilizada no suporte
MnP(F6-AS)SBA15APS	F6 (...) imobilizada no suporte
MnP(mono-AS)SBA15APS	F2 (...) imobilizada no suporte
MnP(tri-AS)SBA15APS	F4 (...) imobilizada no suporte
MnPs	Manganês porfirinas
MnTPFPPCI	Cloreto de <i>meso</i> -5,10,15,20-tetraquis pentafluorofenilporfirina manganês

P123	(PEO-PPO-PEO) Co-polímero poli(óxido de etileno)- poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)
PhIO	Iodosilbenzeno
TPP	<i>meso</i> -tetrafenilporfirina
TGA	Análise termogravimétrico
TLC	Cromatografia de camada fina (Thin Layer Chromatography)
TOF	Turnover frequency
TON	Turnover number
UPLC	Cromatografia líquida de ultra performance
δ_i	Vibrações moleculares tipo <i>bending in plane</i>
δ_o	Vibrações moleculares tipo <i>bending out plane</i>
ν_a	Vibrações moleculares tipo <i>stretching</i> antissimétrica
ν_s	Vibrações moleculares tipo <i>stretching</i> simétrica

ÍNDICE

RESUMO	III
ABSTRACT	V
GRAPHICAL ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XIII
ÍNDICE	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Citocromo P450.....	1
1.2. Metaloporfirinas	5
1.2.1. Espectros de absorção das porfirinas e manganês porfirinas.	6
1.2.2. Mecanismo de epoxidação de olefinas catalisadas por MnPs	9
1.2.3. Mecanismo de oxidação de alcanos por MnPs.....	9
1.2.4. Efeito do ligante axial	10
1.3. Imobilização de metaloporfirinas	13
1.3.1. Suporte mesoporoso SBA-15	14
1.3.2. Análise das propriedades texturais.	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. JUSTIFICATIVA	18
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	19
4.1. Tratamento dos solventes	19
4.1.1. Tratamento de acetonitrila.....	19
4.1.2. Tratamento do tolueno	19

4.1.3. Tratamento do DMF.....	19
4.2. Sínteses e funcionalização da SBA-15	20
4.2.1. Funcionalização do SBA-15 com aminopropiltrióxissilano (APTES)	20
4.3. Método de síntese 1. Síntese das manganês porfirinas aminossustituídas	20
4.3.1. Síntese de porfirinas aminofluoro substituídas.	20
4.3.2. Separação das porfirinas amino-substituídas	21
4.3.3. Inserção do manganês nas H ₂ P aminossustituídas.....	21
4.4. Método de síntese 2. Síntese e metalação simultânea das manganês porfirinas.	22
4.4.1. Substituição nucleofílica aromática e metalação simultânea da 5,10,15,20- tetraquis (pentafluorofenil) porfirina, base livre	22
4.4.2. Purificação em coluna de sílica das MnPs	22
4.5. Imobilização das manganês porfirinas (MnPs)	23
4.6. Caracterização dos materiais	24
4.6.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier da SBA15.....	24
4.6.4. Análise termogravimétrica e diferencial da SBA15APS	24
4.6.5. Espectrometria de massas para as H ₂ P e MnPs	24
4.6.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das porfirinas. .	25
4.6.7. Espectroscopia e espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis).....	25
4.6.8. Espectroscopia de reflectância difusa	25
4.7. Estudo catalítico das MnPs em meio heterogêneo e meio homogêneo.	26
4.7.1. Teste de oxidação do (Z)-cicloocteno.....	26
4.7.2. Teste de oxidação do cicloexano	26
4.7.3. Efeito do imidazol como ligante axial	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1. Caracterização da SBA15.....	28
5.1.1. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	28
5.1.2. Análise termogravimétrica da SBA15 e SBA15APS	29

5.2. Substituição nucleofílica aromática da meso-5,10,15,20 (tetraquis-pentafluorofenil) porfirina, base livre.....	32
5.2.1. . Método de síntese 1	32
5.2.2. Método de síntese 2.	34
5.2.3. Metalação das porfirinas base livre	35
5.3. Análise por espectrometria de massas das frações F2, F3 e F4. Método de síntese 1.	36
5.4. Análise por espectrometria de massas das frações F5 e F6. Método de síntese 2.....	37
5.5. Análise por espectroscopia UV-Vis das frações F1-F6.	39
5.6. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.	41
5.7. Imobilização das MnPs em SBA15APS	44
5.8. Estudo catalítico de manganês porfirinas suportadas e não suportadas.....	48
5.8.1. Teste de oxidação catalítica do (Z) -cicloocteno	48
5.8.2. Teste de oxidação catalítica de cicloexano	50
5.8.3. Teste de oxidação catalítica do cicloexano, efeito do ligante axial.	58
6. CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63
ANEXOS.....	73
ANEXO I.1: Curvas de calibração para cálculo da absorvidade molar das porfirinas base livre F2 (mono-AS), F3(di-AS) e F4 (tri-AS).....	73
ANEXO I.2. Curvas de calibração para cálculo da absorvidade molar das manganês porfirinas MnTPFPpCl, MnP(mono-AS), MnP(di-AS), MnP(tri-AS) e MnP(F5).....	75
ANEXO II. Dedução da formula para o cálculo da constante de velocidade k, necessário na determinação do TOF.	77
ANEXO III. Detalhes experimentais dos testes catalíticos para o cálculo das constantes de velocidade.	78
ANEXO III.1: Teses catalíticos na oxidação de (Z)-cicloocteno	78
ANEXO III.2: Testes catalíticos na oxidação de cicloexano.....	82

III.2.1. Sistemas catalíticos heterogêneos.	82
III.2.2. Sistemas catalíticos homogêneos.	82
ANEXO III.3. Testes catalíticos na oxidação de cicloexano com imidazol.	83
III.3.1. Sistemas catalíticos heterogêneos.	83
III.3.2. Sistemas catalíticos homogêneos.	83
ANEXO IV. Dados de caracterização da SBA15 e SBA15APS, transcritos da tese: DIMARÔ ZANATTA, L. Metaloporfirinas imobilizadas em sílicas mesoporosas como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas-triazinas: efeitos de adsorção e difusão, 2018. Defesa (doutorado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023. pag. 26-30.	84

1. INTRODUÇÃO

1.1. Citocromo P450

Muitos compostos endógenos, como esteróides, ácidos graxos ou prostaglandinas, bem como compostos xenobióticos (pesticidas, medicamentos e drogas ilícitas) são metabolizados por um sistema enzimático complexo conhecido como citocromo P450 ou CYP450 em fungos, bactérias, humanos e outros mamíferos. No caso do homem, é encontrado em tecidos como fígado, rim, pâncreas, pulmão, membrana nasal e até mesmo cérebro e mucosa intestinal. Uma grande parte do CYP450 está essencialmente no fígado, portanto, é lá que a maioria dos medicamentos de consumo humano são metabolizados seguindo mecanismos oxidativos com a transferência de oxigênio para uma variedade de substratos. Ali acontecem reações características como hidroxilação, epoxidação ou oxidação heteroatômica (**Figura 1**), sendo esses sistemas caracteristicamente régios e estéreo seletivos (CHORGHAE et al., 1994; GUNTER; TURNER, 1991; MANSUY; BATTIONI, 1994).

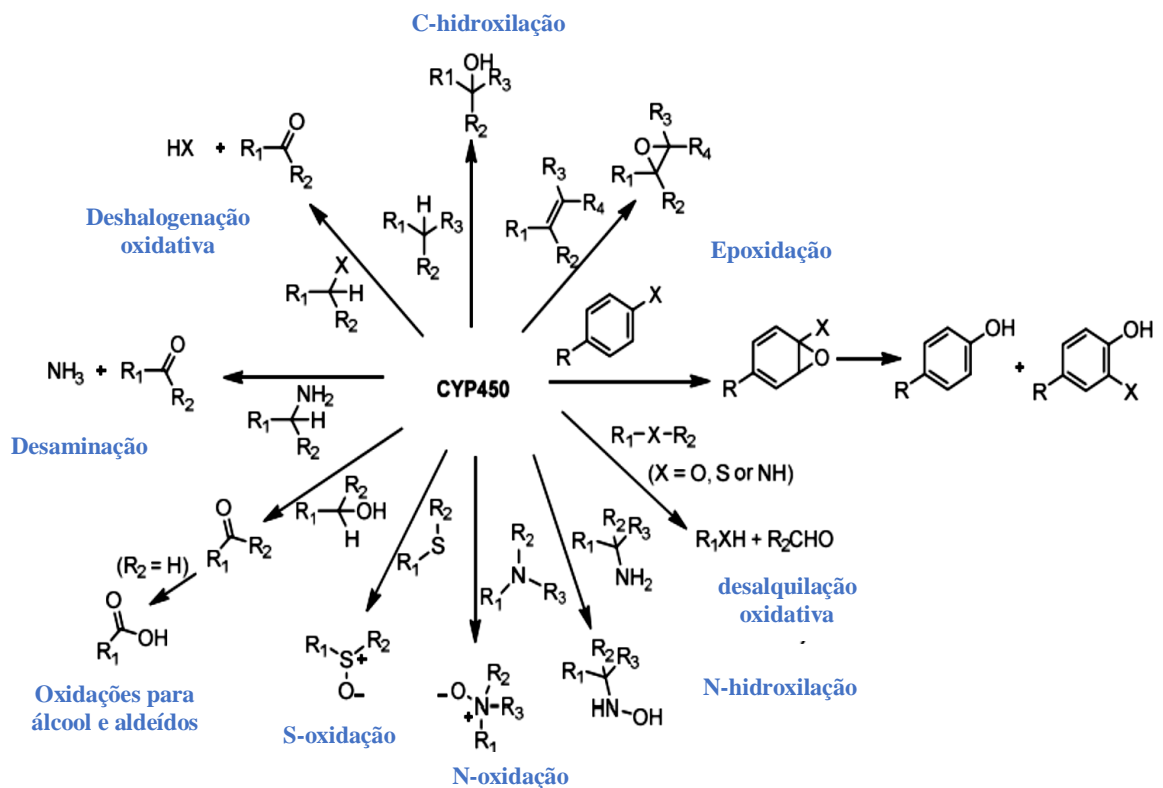


Figura 1 Reações catalisadas por CYP450 (ZUCCA et al., 2016)

Como qualquer droga entre muitas das etapas de produção, testar sua eficácia e possíveis efeitos colaterais com o uso de metabólitos trazem vários problemas com o uso de sistemas biológicos *in vivo*. A hidrofobicidade, consequência da metabolização, dificulta seu isolamento, estudos realizados em animais exigem sacrifício e avaliações rigorosas da ética científica (CHORGHADÉ et al., 1994). Por outro lado, os estudos *in vitro* produzem muito pouca quantidade de metabólitos para permitirem seu estudo. Todos os CYP450s contêm o mesmo grupo prostético, ferro (III) protoporfirina IX (**ver Figura 2**), que possui um resíduo de cisteína como um quinto ligante ligado ao ferro (SINGER; SINGER; O. SIGEL, 2007). O P450 desenvolve no espectro UV-Vis uma banda Soret do aduto Fe(II)-CO próximo a 450 nm, característica desse sistema porfirínico e da qual deriva seu nome P450.

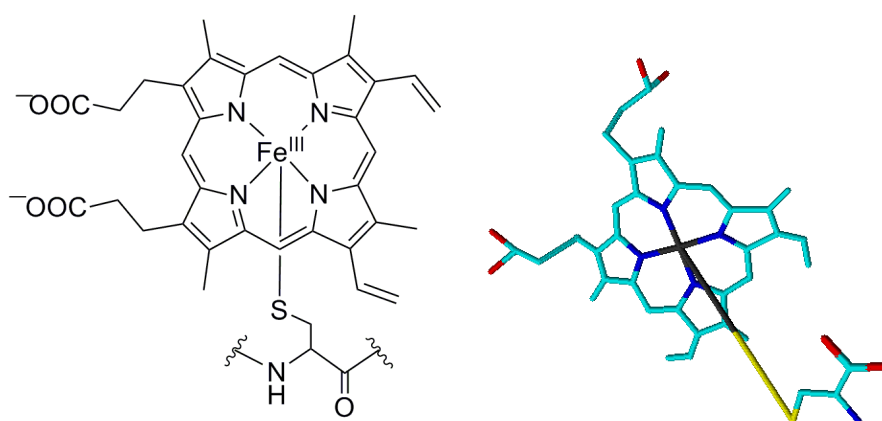


Figura 2 Estrutura molecular da Fe(III)Protoporfirina IX com ligante axial de resíduos de cisteína

A compreensão e elucidação do ciclo catalítico iniciou seus primeiros passos nos anos 1960s com foco nas espécies químicas envolvidas em cada etapa, por sua vez foi acompanhada pela descoberta da CYP101 bacteriana e sobre a qual atualmente existe uma extensa bibliografia (também conhecida como P450cam), ao mesmo tempo, foram realizados esforços extensivos de pesquisa em toda a cadeia de sequência na redução de dois elétrons e seus múltiplos intermediários (GUENERICH, 2017; HRYCAY et al., 1975; MACDONALD et al., 1982).

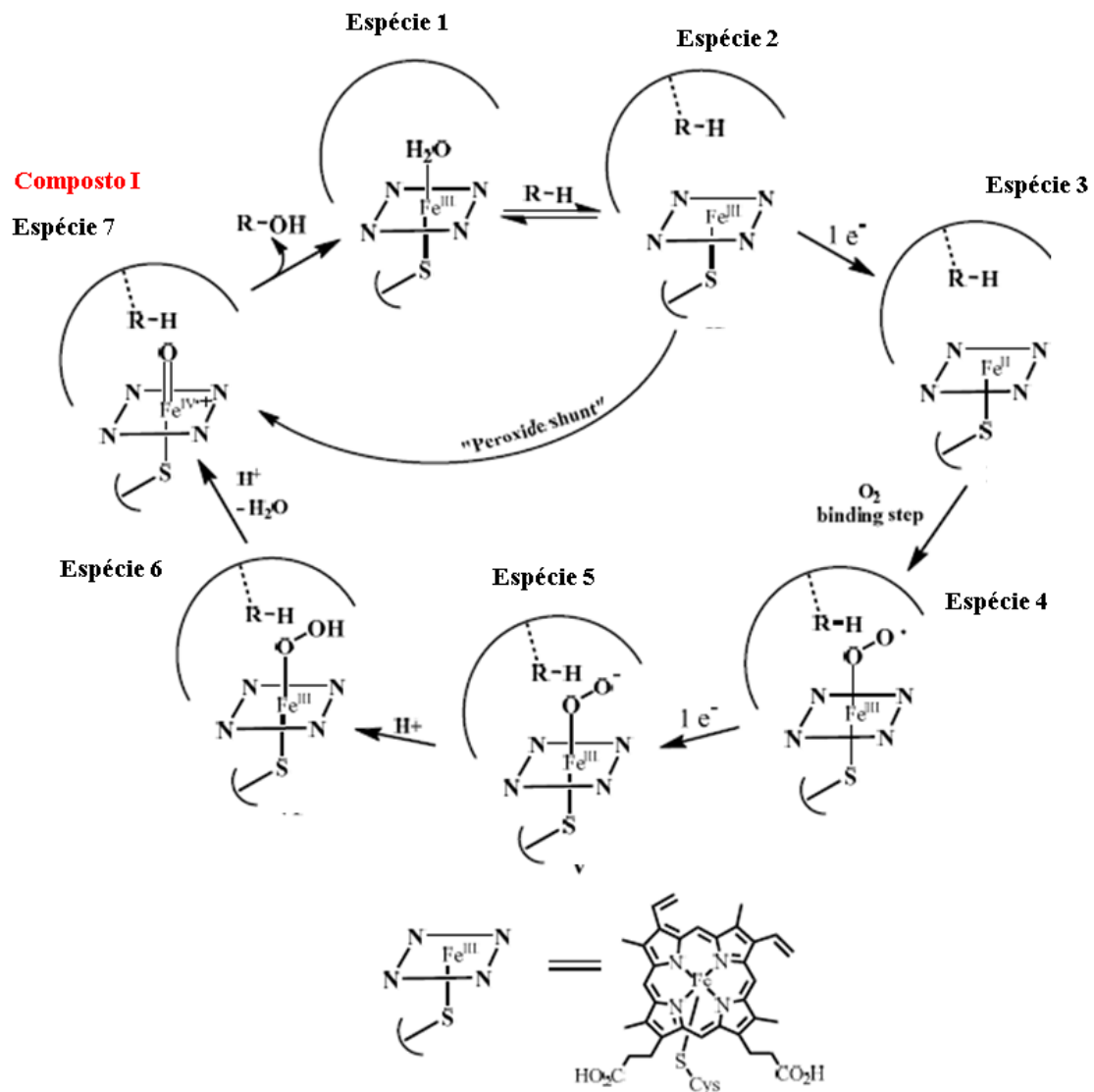


Figura 3 Mecanismo catalítico geral de CYP450. Adaptado de (NAKAGAKI et al., 2019; ZUCCA et al., 2016)

O ciclo catalítico começa com a ferro heme em sua forma oxidada (Fe³⁺) (**Figura 3**), em estado de equilíbrio entre spin baixo / spin alto, propriedade de extrema importância, pois tem um efeito fundamental no ciclo de reação e está principalmente correlacionada à forma ativa-quanto ao estado de spin alto. Estudos de RMN de ferro heme no estado de spin baixo sugerem que uma molécula de água é coordenada ao ferro como o sexto ligante ou muito próximo a ele (**espécie 1**). Quando a molécula de água é deslocada em um processo de dessolvatação pelo substrato, ocorre a alteração do estado de equilíbrio do spin do ferro heme, mudando total ou parcialmente para um estado de spin alto, Fe³⁺ HS (High Spin). A referida mudança leva a modificação do potencial de redução da **espécie 2** adquirindo um valor mais positivo, ou seja,

tornando-o mais facilmente redutível (DENISOV et al., 2005), sendo esta uma condição necessária para a captação do elétron e consequente formação do Fe^{2+} (forma reduzida), **espécie 3**.

Em um terceiro estágio e por meio da captação de oxigênio molecular, forma-se um complexo superóxido **espécie 4**, que é novamente reduzido pela contribuição de um segundo elétron, formando uma espécie ativada de oxigênio, ferri-peróxido, **espécie 5**. A espécie 5 é capaz de ligar um próton ao átomo de oxigênio terminal formando a **espécie 6**, nesse caso o elétron deve estar predominantemente localizado no oxigênio, consequentemente forma o ferri-hidroperóxido, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-O-OH}$, é assim que acontece uma segunda protonação que enfraquece significativamente a ligação O-O e permite sua heterólise com a liberação de uma molécula de água, passando para a espécie ferro-oxo sem nenhuma barreira energética, representada pela **espécie 7**.

Neste último, a **espécie 7** corresponde ao **composto I** do P450, estudos em sistemas miméticos sugerem que a distribuição de densidade de elétrons está na forma de um radical de alta valência $[\text{Fe}(\text{IV})\text{-O}]\text{P}^+$ ferro-oxo π cátion porfirina ou também conhecido como **Composto I** (SINGER; SINGER; O. SIGEL, 2007), responsável por oxidações e semelhante ao composto I da peroxidase de raiz forte, HRP (*horse-radish peroxidase*). Esta espécie foi posteriormente confirmada, principalmente por espectroscopia UV-Vis de varredura rápida. (EGAWA; SHIMADA; ISHIMURA, 1994; RITTLE; GREEN, 2010)

Finalmente, à medida que o citocromo P450 passa para a forma reduzida, o metabólito oxidado (por exemplo: um xenobiótico) é liberado, o que aumenta sua hidrofobicidade e, portanto, pode ser excretado, diretamente (BERTINI et al., 2007; GALLEGO et al., 2011).

Com base em avanços na compreensão estrutural do sistema enzimático CYP450 foram avaliadas reações de ativação do oxigênio molecular com o propósito de elucidar detalhes mecanísticos na sua ativação, (MANSUY; BATTIONI, 1994). Usando diferentes doadores de oxigênio como iodosilbenzeno, NaIO_4 , NaClO , H_2O_2 e hidroperóxidos orgânicos, reações de hidroxilação foram observadas com eficácia superior a aquelas reações com oxigênio molecular; estas reações formaram o respectivo **composto I (espécie 7, Figura 3)**. Os resultados catalíticos usando estes agentes oxidantes como o PhIO levaram à proposta de um mecanismo denominado de “**desvio do peróxido**” que leva a **espécie 2** diretamente para a **espécie 7** (HRYCAY et al., 1975; LICHTENBERGER; NASTAINCZYK; ULLRICH, 1976). Esta

característica do P450, desencadeou o posterior avanço nos sistemas biomiméticos de metaloporfirinas, principalmente por autores como Groves et al., que em 1979 publicou o primeiro artigo relacionado ao uso de complexos sintéticos de ferro(III)porfirina, Fe(TPP)Cl (TPP = *meso*-tetrafenilporfirina), em reações de hidroxilação de alcanos e epoxidação de olefinas por iodosilbenzeno (PhIO). Uma característica relevante foi a estereoespecificidade da reação de epoxidação do *cis*-estilbeno em relação ao *trans*-estilbeno, com o qual permite identificar um processo de natureza biomimética e diferenciá-lo de um processo não específico promovido por radicais livres (GROVES; NEMO; MYERS, 1979; MEUNIER, 1999; NAM, 1985)

1.2. Metaloporfirinas

As porfirinas são moléculas tetrapirrólicas cíclicas conhecidas pelo sistema π de 18 elétrons que lhes confere aromaticidade de acordo com a regra de Hückel (MANSUY; BATTIONI, 1994). O centro do anel é composto por quatro átomos de nitrogênio, dois deles com um átomo de hidrogênio mantendo assim a neutralidade da molécula, porém, a desprotonação permite a inserção de um íon no centro do anel, cuja estabilidade depende criticamente do tamanho do anel e do raio iônico do metal, **Figura 4**. Íons de metais como Cu, Zn, Fe e Mn são alguns dos mais comumente encontrados, o posicionamento no anel é consequência das interações do tipo, σ -coordenação dos pares de nitrogênio na direção do metal central e interações π (orbitais p ou d) do metal com π do sistema aromático da porfirina.

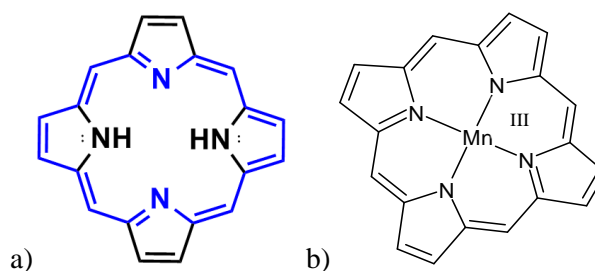


Figura 4 Estrutura de a) Porfirina base livre b) metaloporfirina

Embora as primeiras metaloporfirinas (MePs) sintéticas com substituintes fenil nas posições *meso* como ferro tetrafenilporfirina tenha apresentado comportamento biomimético (para CYP450), sua atividade catalítica diminui drasticamente no decorrer da reação, comportamento associado à auto-oxidação da FeP e consequente inatividade do catalisador. Nas condições de reação o sítio ativo não está protegido como acontece no sistema enzimático (ORTIZ DE MONTELLANO, 1989). A tetrafenilporfirina (TPP) foi classificada como porfirina de primeira

geração. Com os avanços nos processos de síntese as porfirinas foram gradativamente substituídas principalmente por halogênios nas posições *meso*-fenil, aumentando assim sua estabilidade e atividade catalítica. A estabilidade foi atribuída a esses substituintes, particularmente devido a estrutura eletrônica e estérica, levando à prevenção da destruição oxidativa (AGGARWAL; SINGH; DRAIN, 2011; DOLPHIN; TRAYLOR; XIE, 1997). Estes catalisadores são as porfirinas de segunda geração e o exemplo mais conhecido é a *meso*-tetraquis (pentafluorofenil) porfirina **Figura 5**.

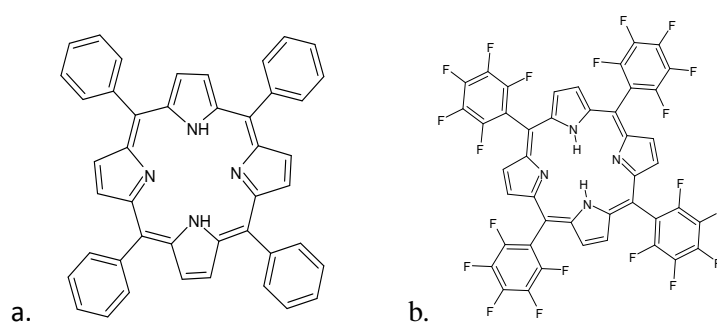


Figura 5 Estrutura das porfirinas a) primeira geração: tetrafenilporfirina (TTP) b) segunda geração: meso tetraquis (pentafluorofenil) porfirina (TPP).

Com os primeiros artigos com ferroporfirinas, despertou grande interesse o estudo com outros centros metálicos, assim surgiram trabalhos como os de Boucher, 1968; Boucher, 1972 e Schardt, 1980 considerados pioneiros no estudo do manganês como metal central. Trabalhos de revisão e estudos abrangeram características espectroscópicas e estruturais, bem como seu efeito catalítico na ativação de alcanos com a utilização de agentes oxidantes (BOUCHER, 1968, 1972; HILL; SCHARDT, 1980).

1.2.1. Espectros de absorção das porfirinas e manganês porfirinas.

Os espectros de absorção UV-Vis das porfirinas, manifestam a estrutura eletrônica deste tipo de moléculas. Nas porfirinas base livre, é identificada uma banda de alta intensidade, denominada de banda Soret, esta banda se situa entre 380 nm e 450 nm. Acima deste comprimento de onda apresenta quatro bandas de menor intensidade, denominadas de bandas Q e justificadas pela simetria D_{2h} . Estas bandas são devidas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ da porfirina. As metaloporfirinas possuem maior simetria, D_{4h} . Comumente apresentam a banda Soret na região dos 410 nm, como é o caso das FePs e ao mesmo tempo, manifestam o desaparecimento de duas bandas Q como resultado da maior simetria. Pode-se explicar este espectro, considerando a porfirina como um polieno cíclico, cujas transições eletrônicas ocorrem entre os dois orbitais

moleculares ligantes ocupados de maior energia (HOMO) a_{1u} e a_{2u} , e os orbitais moleculares antiligantes desocupados de menor energia (LUMO) e_g^* (

Figura 6).

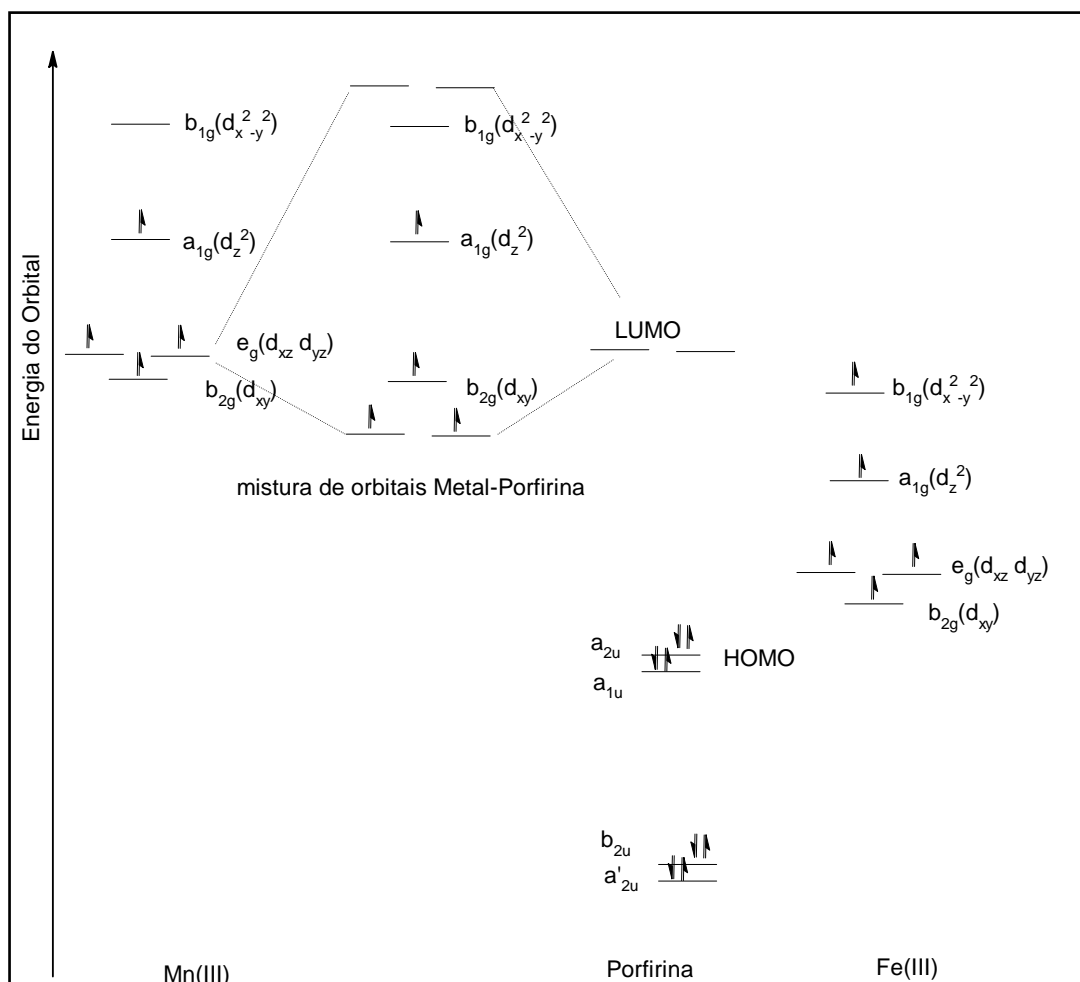


Figura 6. Diagrama de orbitais moleculares metal-porfirina. Adaptado de: Gunter, (1991) e Boucher (1972).

Os espectros de absorção UV-Vis das porfirinas base livre (H_2P) e as respectivas metaloporfirinas, têm algumas características que podem distingui-las. Os espectros da H_2P e FeP apresentam semelhanças, no entanto os espectros de MnPs apresentam maior diferença. Um espectro típico de MnP apresenta duas bandas na região das bandas Q, denominadas de bandas III e IV (**Figura 7**). A banda Soret apresenta um deslocamento batocrômico, também denominada de banda V (**Figura 7**). Esta mudança é devida a proximidade energética entre os orbitais $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ do manganês e o orbital $e_g^*(\pi)$ da porfirina, que leva para sua mistura (

Figura 6) (BOUCHER, 1968; DA SILVA et al., 2015; SACCO, 1999). As $Mn^{III}Ps$ possuem configuração d^4 de spin alto, os quatro orbitais d são ocupados cada um por um elétron, enquanto o orbital d de maior energia, $b_{1g}(dx^2-y^2)$ permanece vazio (BOUCHER, 1972).

Na região da banda VI, entre os 360 nm e 420 nm a literatura cita uma banda com duas transições de mesma energia ($a_{2u} \rightarrow e_g^*$ e $b_{2u} \rightarrow e_g$), que se apresentam como uma banda larga a cerca de 360 nm-380 nm, e a outra a cerca de 400 nm- 420 nm devida a uma transição de transferência de carga $a'_{2u} \rightarrow a_{1g}(d_z^2)$.

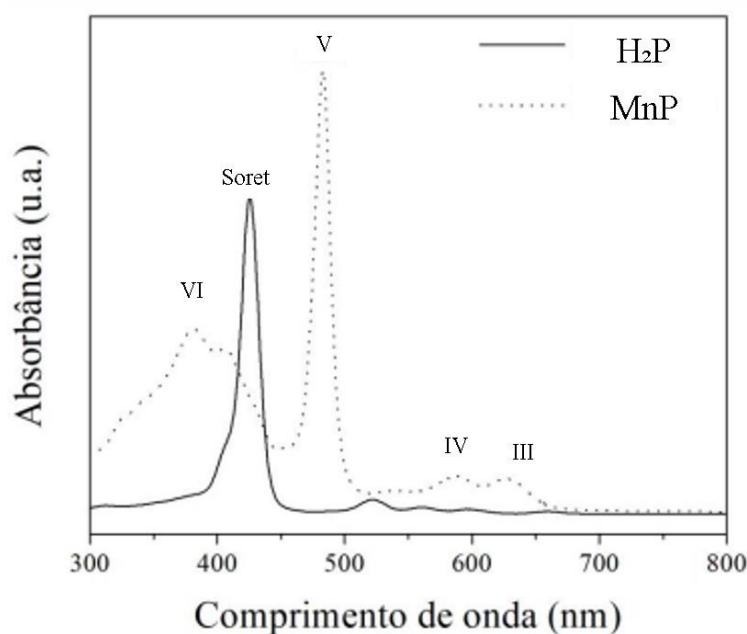


Figura 7. Espectro UV-Vis da porfirina base livre (linha sólida) e MnP (linha cortada). Fonte: Zanardi (2018)

A manganês porfirina tem se mostrado um catalisador versátil em reações de epoxidação de olefinas e hidroxilação de alcanos, com uma reatividade alta para esses tipos de reações (ARASASINGHAM; HE; BRUICE, 1993; MEUNIER, 1999). Este comportamento pode ser consequência da formação de uma espécie de alta valência de oxo-manganês(V) porfirina (Mn^{VO}), que tem sido sugerida como a espécie ativa no sistema catalítico. Trabalhos na literatura, relatam uma proposta para o mecanismo catalítico de transferência do átomo de oxigênio da Mn^{VO} para alcenos e alcanos (ARASASINGHAM; HE; BRUICE, 1993; LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006).

1.2.2. Mecanismo de epoxidação de olefinas catalisadas por MnPs

A epoxidação de olefinas é uma das reações mais estudadas dentre as oxidações catalisadas pelas metaloporfirinas. No mecanismo de reação da manganês porfirina com oxidante PhIO forma-se a primeira espécie, a forma ativa $Mn^V O$, as subseqüentes etapas do mecanismo ainda são motivo de estudo, tendo como possibilidade: a) uma reação de transferência direta do átomo de oxigênio, b) a adição do radical livre alceno e subseqüente formação do epóxido, c) a adição eletrofílica e rápido fechamento do anel na formação do epóxido d) formação reversível do metalloxetano ou e) transferência do elétron seguida pelo colapso para o radical ou carbocátion. ISHIMIZU et al. 2021, em estudos teóricos mais recentes, defendem um processo de transferência de elétrons acoplado a um processo de formação da ligação C–O. Nesse mecanismo, a primeira etapa é a interação entre o orbital da espécie $Mn^V O$ e o alceno, levando ao aumento da energia do orbital $\pi(C=C)$. Com o incremento da energia, tem lugar o processo de transferência de elétron do orbital $\pi(C=C)$ para o orbital da espécie $Mn^V O$ seguido do fechamento do anel, como visto na **Figura 8** (ISHIMIZU et al., 2021).

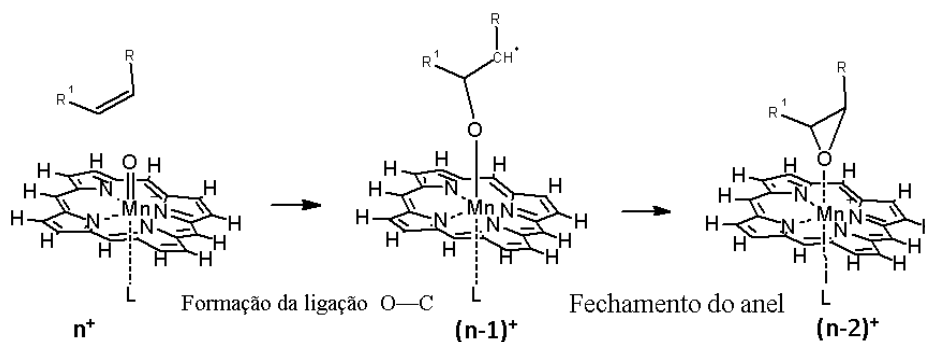


Figura 8 Mecanismo de epoxidação de alcenos mediado pela espécie ativa $Mn^V(O)P$. Adaptado de Ishimizu et al.,(2021)

1.2.3. Mecanismo de oxidação de alcanos por MnPs

Nos alcanos, foi proposto um mecanismo que envolve duas etapas (ver **Figura 9**) O primeiro evento é a reação entre $Mn^{III}P$ com iodosilbenzeno (PhIO) para formar a espécie intermediária de manganês porfirina de alta valência ($Mn^V O$, **espécie i**) levando à abstração de um átomo de hidrogênio, que gera a espécie na gaiola do solvente "solvent cage" de radical alquila-hidroxomanganês (IV) (**espécie ii**). A reação subseqüente "in cage" dá o álcool (**rota a**); no

entanto, competitivamente com a **rota a**, os radicais formados podem escapar da gaiola do solvente (**rota b**) produzindo espécies químicas derivadas de processos radiculares nas condições aeróbicas como será detalhada nas discussões dos resultados (página **50**). (JIN et al., 2020; LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006).

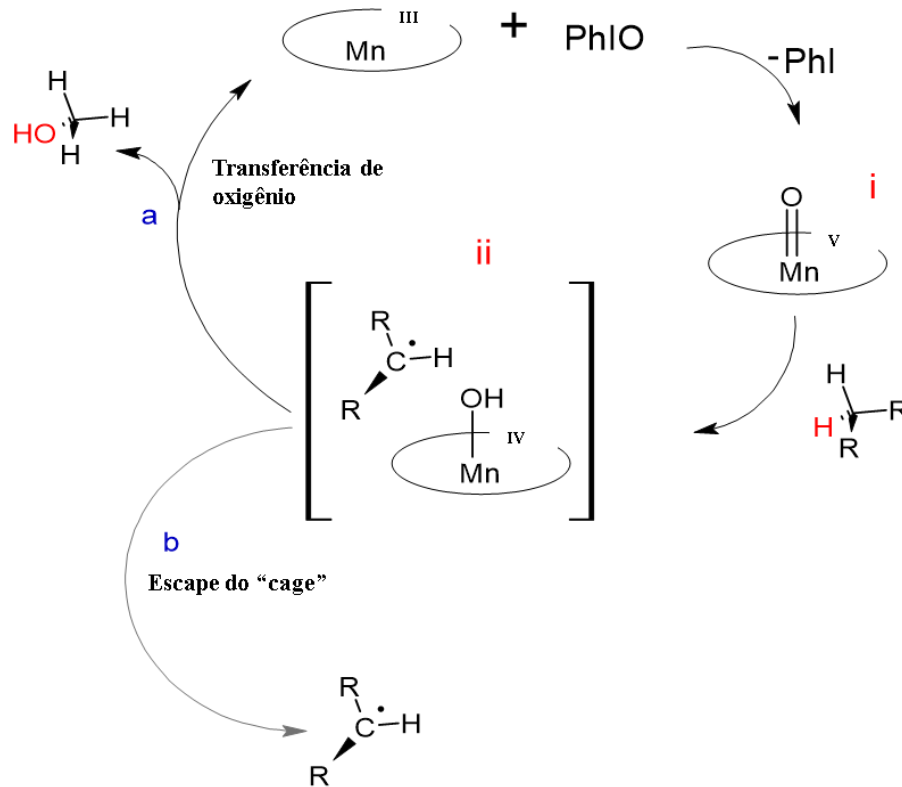


Figura 9 Mecanismo de reação das MnPs. Adaptado de: (LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006)

1.2.4. Efeito do ligante axial

Em sistemas biológicos, o CYP450, está conformado pelo grupo prostético a ferroprotoporfirina IX e a parte proteica. Esta possui tal organização, onde a metaloporfirina (grupo prostético) interage com resíduos de aminoácidos nas suas proximidades (proveniente da proteína). Estes, por sua vez, desempenham o papel de facilitadores na formação das espécies intermediárias e ativas. Assim, no CYP450 a principal característica estrutural é dada pela ligação do resíduo da cisteína (na forma de cisteinato) para a ferroprotoporfirina IX (**Figura 10**), tendo um papel fundamental na clivagem heterolítica da ligação O—O, que leva ao denominado **Composto I** (**Figura 3**). O cisteinato contribui exercendo o papel eletrodoador forte (*push strong*), com favorecimento no rompimento da ligação mencionada (O—O).

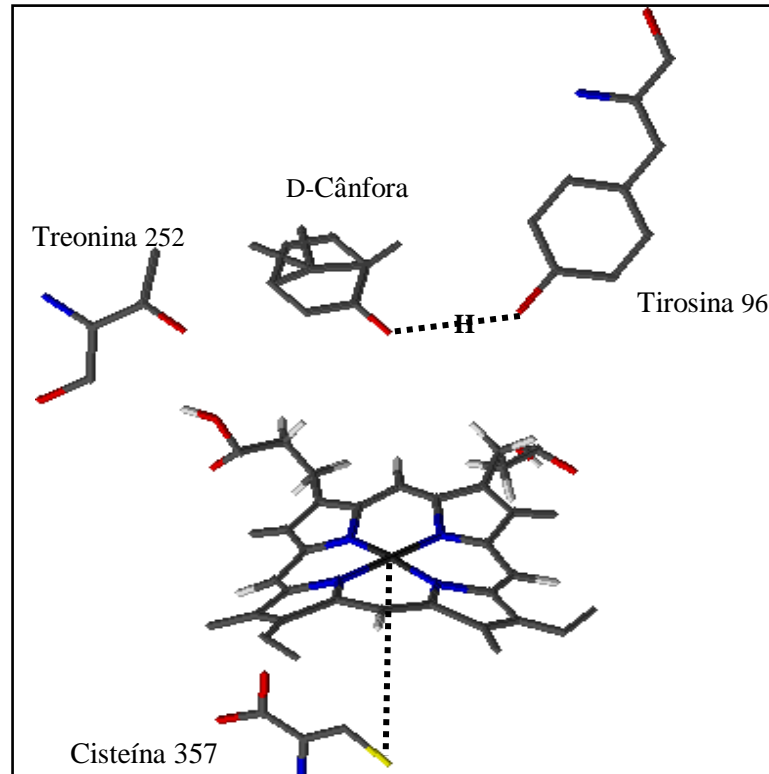


Figura 10. Estrutura do sítio ativo do P450cam. Adaptado de: Kadish (2000)

A compreensão do papel da cisteína, tem-se comparado com outros sistemas biológicos como por exemplo, na Citocromo c peroxidase (CcP) (**Figura 11**). Na CcP o resíduo de histidina distal funciona como base na captação de um próton do H_2O_2 (doador de oxigênio), o que também leva à união do ânion hidroperoxi à heme. Ao mesmo tempo, outra histidina proximal, na posição oposta, estabiliza o estado de transição para a heterólise O-O, com o deslocamento da densidade eletrônica (push effect) (KADISH; SMITH; GUILARD, 2010).

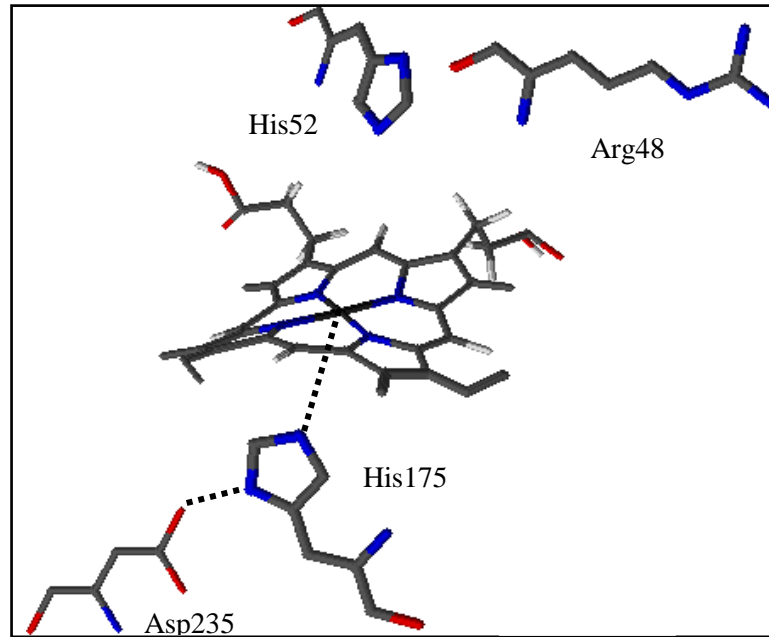


Figura 11. Estrutura do sítio ativo do CcP. Adaptado de: Kadish (2000)

Nos sistemas sintéticos de manganês porfirina e imidazol (**Figura 12**), o papel exercido pelos átomos de nitrogênio do imidazol ou de bases nitrogenadas como piridinas e derivados são importantes para estabilizar a espécie ativa Mn^{VO} (GROVES; STERN, 1987; GUNTER; TURNER, 1991)

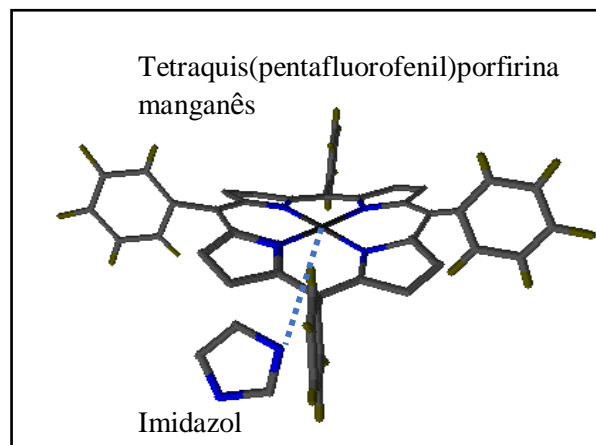


Figura 12. Efeito do ligante axial imidazol na manganês porfirina.

O ligante axial imidazol, também atua na espécie ativa Mn^{VO} , o nitrogênio do imidazol desloca a densidade eletrônica para o íon metal central da porfirina, este fenômeno de doação pode ser de natureza σ ou π . Se a doação é de tipo σ , a velocidade da reação aumenta para aqueles processos que transferem oxigênio, enquanto a doação π aumenta a energia do orbital receptor Mn^{VO} , que se atribui ser o responsável por iniciar a epoxidação (GUNTER; TURNER, 1991).

1.3. Imobilização de metaloporfirinas

Apesar de representar um enorme avanço na catálise biomimética homogênea com o desenvolvimento das metaloporfirinas, seu progresso foi limitado por três desvantagens principais, primeiro a desativação do catalisador por dimerização irreversível, autodestruição oxidativa e finalmente a natureza não recuperável do catalisador em cada ciclo catalítico; este problema foi superado através da imobilização em diferentes suportes, como polímeros (GAO; ZHAO; LI, 2011; SACCO; IAMAMOTO; LINDSAY SMITH, 2001), sol-gel de sílica (CIUFFI et al., 2000), superfície de sílica (IAMAMOTO et al., 1997; VINHADO et al., 2001), argilas (BERGAYA; VAN DAMME, 1982), zeólitas (ROSA et al., 2000; SKROBOT et al., 2005) e materiais mesoporosos (BARBOSA et al., 2016; BOLZON et al., 2013; ZANATTA, 2018), alguns desses suportes relatam até mesmo aumento da atividade catalítica e melhora da seletividade das porfirinas para a formação de produtos específicos (DOS SANTOS et al., 2005). Materiais mesoporosos de sílica, tem por vantagem sua grande diversidade das estruturas, sistema de poros e canais ordenados cujo tamanho pode ser modulado dependendo das condições de reação. A natureza química de sua superfície, composta por grupos silanois (Si-OH), permite a ancoragem de moléculas pelo método de “grafting”, que sob condições de reação produzem ligações do tipo covalente Si-O-Si’RNH₂. Em porfirinas como a TPFPP, a imobilização ocorre após a reação de substituição de nitrogênio do grupo amino (do suporte modificado) com um grupo pentafluorofenil na posição *para* da porfirina (WALL et al., 1963; WYPYCH et al., 2005), como pode ser visto na **Figura 13**. Desta forma uma imobilização eficaz do catalisador é alcançada, preservando sua atividade biomimética.

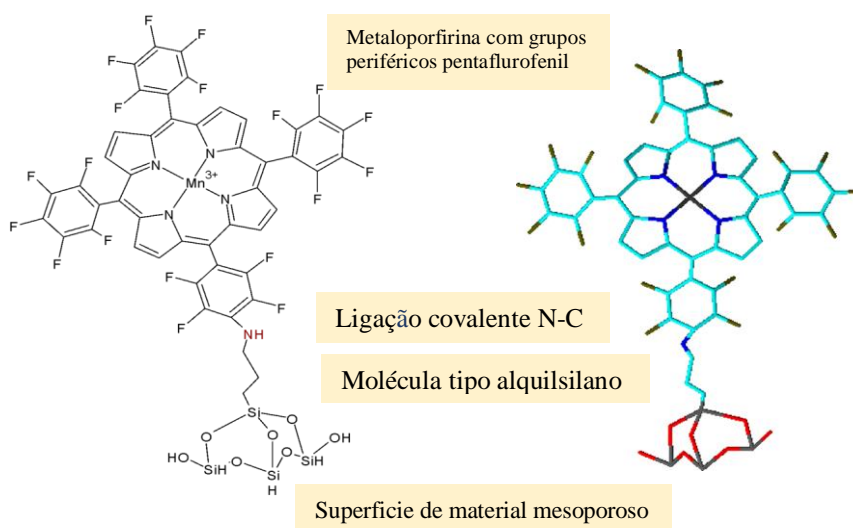


Figura 13 Metaloporfirina imobilizada na superfície de um material mesoporoso

1.3.1. Suporte mesoporoso SBA-15

Em 1998, Stucky e seu grupo expandiram o mundo dos materiais mesoporosos com outro tipo de família de arranjos hexagonais, o SBA (Santa Bárbara Amorfa), que tem estrutura de poros bem definidos, tamanho de poro entre 4,6 - 30 nm, rede inerte, paredes com maior espessura e grande estabilidade térmica e hidrotérmica (ZHAO et al., 1998). Estas características posicionaram-no como uma família muito interessante em aplicações de catálise, adsorção, imobilização, liberação de fármacos e técnicas cromatográficas. Especificamente, o SBA-15 se destaca por sua alta área superficial ($\geq 800\text{m}^2/\text{g}$), paredes de poros espessas (2 a 6 nm) que conferem uma estabilidade superior em comparação aos materiais do tipo MCM-41 (CHEN; WILEY, 2007; POŁTOWICZ et al., 2006); seus poros variam em tamanho de 4 a 12 nm e podem aumentar acima de 30 nm com a adição de componentes orgânicos, como trimetilbenzeno (CHAUDHARY; SHARMA, 2017).

A síntese típica de SBA-15 envolve o copolímero tribloco poli (óxido de etileno) -poli (óxido de propileno) -poli (óxido de etileno) ou mais conhecido como P123 (PEO-PPO-PEO), cuja função é atuar como um molde em um sistema ácido a ser removido no final da reação, seja por calcinação ou por meio de lavagem exaustiva com um solvente apropriado. Em seu trabalho (ZHOLOBENKO et al., 2008) propõem a formação da estrutura SBA-15 como uma série de três estágios, sendo que nos primeiros 5 minutos o primeiro estágio se manifesta com a formação de micelas esféricas do copolímero P123, entre 5 e 20 minutos, a segunda etapa é descrita como a formação de micelas híbridas orgânico-inorgânicas acompanhada pela transformação das esferas em micelas cilíndricas, processo que ocorre antes da precipitação do material ordenado SBA-15. Na terceira etapa, que compreende de 20 a 25 minutos, as micelas cilíndricas adquirem uma estrutura hexagonal bidimensional com a qual ocorre finalmente a precipitação como resultado da automontagem das micelas cilíndricas híbridas. No início, os cilindros formados estão fracamente ligados por meio de coroas na matriz hexagonal, porém, à medida que a reação prossegue, os espaços vazios são preenchidos com espécies de silicato, dando continuidade às reações de condensação. Esta última continua a crescer durante o tempo restante da reação, o diâmetro do centro interno do SBA-15 será equivalente ao diâmetro das micelas esféricas do copolímero P123.

1.3.2. Análise das propriedades texturais.

Uma das qualidades marcantes dos materiais de sílica hexagonal mesoporosa está na sua organização estrutural. Uma das técnicas adequadas para análise das propriedades texturais consiste na análise das isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Os fenômenos superficiais associados à adsorção física é um processo que envolve energias de interação adsorvente-adsorbato da mesma ordem de energia da condensação, pode acontecer de diferentes formas, observáveis nas isotermas dependendo das propriedades texturais do material como sua porosidade. A **Figura 14** mostra a isoterma tipo IV da SBA-15, de acordo com a classificação IUPAC com um ciclo de histerese característico de materiais mesoporosos: uma primeira seção que inclui pressões de 0 a 0,1 P/P₀ associadas à micro-porosidade do material, seguido de uma etapa que inclui de 0,1 a 0,6 P/P₀ com comportamento linear e coincidente entre a adsorção e a dessorção do nitrogênio, indicando a monocamada com progressiva ocupação da superfície SBA-15. O ciclo de histerese observado é consequência da mesoporosidade e da forma do mesoporo cilíndrico.

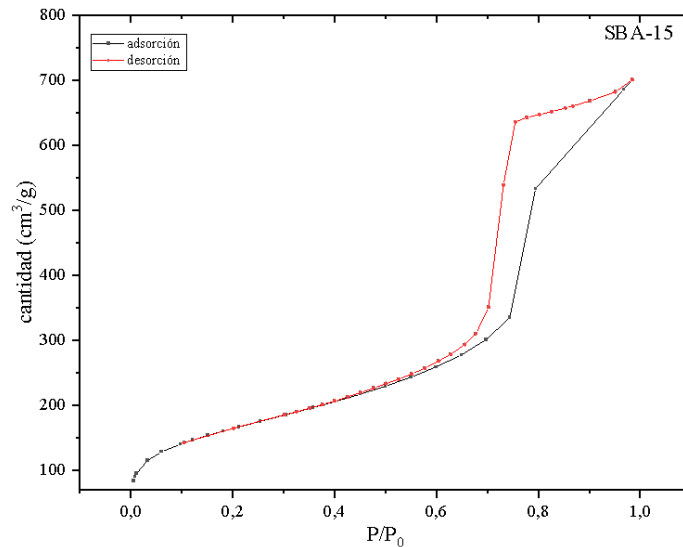


Figura 14 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio da SBA-15

A área superficial do material é determinada a partir do tratamento matemático dos dados das isotermas (**Equação 1**), que resulta do gráfico de $\frac{1}{V_{ads}(\frac{P_0}{P}-1)}$ frente a $\frac{P}{P_0}$

Equação 1 área superficial BET

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1) P}{CV_m P_0}$$

Onde P é a pressão do gás, P_0 corresponde à pressão de saturação do nitrogênio a 77 K, V_{ads} volume de gás adsorvido e necessário para cobrir o material em uma monocamada, V_m o volume ocupado por uma monocamada de gás na superfície do material e C é a constante associada ao calor do fenômeno de adsorção adsorbato-adsorvente em monocamada, sendo, portanto, uma indicação da magnitude da força de interação durante este fenômeno (PAZOS ZARAMA, 2004).

O valor de C é determinado com base na expressão da **Equação 1**, cuja forma adquire um comportamento linear, com inclinação $m = \frac{(C-1)}{CV_m}$ e intercepto $I = \frac{1}{CV_m}$, sendo portanto $C = \frac{m}{I} + 1$

A **Tabela 1** indica algumas das propriedades texturais da SBA-15, este material foi obtido e caracterizado em trabalhos anteriores do grupo (ZANATTA, 2014)

Tabela 1 Características texturais da SBA-15 através da isoterma de adsorção-dessorção de N_2 .

Material	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{Ext}(m^2/g)$	$V_T(cm^3/g)$	C_{BET}	$D_p(nm)$
SBA-15	586	510	1,08	163	7,30

S_{BET} : Área superficial específica obtida pelo método BET, S_{Ext} : Área superficial externa dos mesoporos secundários, V_T : Volume total do mesoporo primário, C_{BET} : constante associada ao calor de adsorção-dessorção de N_2 ; D_p : Diâmetro do mesoporo primário.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar manganês porfirinas aminofluoro-substituídas e imobilizá-las em SBA-15, bem como caracterizar e avaliar a reatividade dos novos catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo frente à oxidação de hidrocarbonetos.

2.2. Objetivos específicos

- Obter o material mesoporoso SBA-15 funcionalizado com grupos do tipo alquilaminossilano para imobilizar MnPs.
- Sintetizar e caracterizar as manganês porfirinas aminossustituídas nas posições *para* da TPFPP.
- Sintetizar os catalisadores heterogêneos MnP-SBA15APS usando o método de ancoragem covalente e identificar as propriedades estruturais, morfológicas e químicas dos materiais.
- Estudar as propriedades catalíticas dos novos catalisadores MnPs-SBA15 frente à oxidação de hidrocarbonetos saturados e insaturados.

3. JUSTIFICATIVA

As metaloporfirinas sintéticas fazem parte de um conjunto de estruturas tetrapirrólicas com propriedades catalíticas biomiméticas do CYP450, que por sua vez podem ser moduladas seja pela natureza do íon metálico, tipo de ligante periférico ou ligante axial. As porfirinas de ferro e manganês têm sido amplamente estudadas em nosso grupo de pesquisa (NAKAGAKI et al., 2019; TRAYLOR; IAMAMOTO; NAKANO, 1986) e nos últimos anos alguns estudos foram realizados com foco nas porfirinas de manganês devido ao seu grande potencial em processos de hidroxilação de hidrocarbonetos saturados, levando até rendimentos superiores que as ferroporfirinas (CIUFFI et al., 2000; LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006; VINHADO et al., 2005; ZANARDI et al., 2016). O desenvolvimento dos mais recentes trabalhos com porfirinas metaladas do tipo tetraquis (pentafluorofenil) porfirina, imobilizadas em suportes mesoporosos ordenados como MCM-41 e SBA-15 (ZANARDI, FABRÍCIO B.; IAMAMOTO, 2015; ZANATTA, 2014) mostraram excelentes resultados e leva à conclusão da relevância na utilização do SBA-15. Por outro lado Sacco H., Iamamoto Y., Lindsay Smith (2000) sintetizaram uma porfirina catiônica com substituições nas posições *para* dos quatro pentafluorofenil da porfirina por trimetilamônio, dessa forma o presente trabalho propôs investigar as potencialidades catalíticas de novos materiais pela imobilização covalente de manganês porfirinas aminosubstituídas, deixando pelo menos um grupo pentafluorofenil para imobilização covalente em SBA-15 e posterior avaliação das qualidades catalíticas (SACCO, 1999).

Atualmente o Brasil é um dos países com interesse no desenvolvimento e descoberta de medicamentos e insumos agrícolas. Estudos relacionados a esses temas, está se tornando cada vez mais importante globalmente, e com ela o desenvolvimento de processos ou métodos que garantem a segurança, eficácia e qualidade dos produtos (CALIXTO, 2019). Assim, há a necessidade de estudos do metabolismo de agrotóxicos e medicamentos, tais como praziquantel, carbamazepina, diclofenaco, pesticidas organofosforados e carbamatos (ZANATTA et al., 2016) são de grande importância. Entendendo que os metabólitos derivados de medicamentos e agrotóxicos, podem atuar também como poluentes persistentes nos diversos ambientes, diminuindo a qualidade de fontes hídricas e solo; uma problemática com tendência de aumento no Brasil (FERRARI et al., 2014). Portanto, propriedades que permitam definir seu comportamento na absorção, metabolismo, distribuição e excreção fazem parte das estratégias fundamentais no estudo da biotransformação desses compostos (DOS SANTOS et al., 2005) .

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Tratamento dos solventes

4.1.1. Tratamento de acetonitrila

150 mL de acetonitrila (ACN) foram vertidos no balão de vidro e adicionados 2 g de K_2CO_3 , este último secou-se em mufla a 180 °C por 4 h. Filtrou-se e transferiu-se o solvente no balão acoplado ao sistema de destilação fraccionada. Adicionou-se P_2O_5 ao sistema com aquecimento a 80 °C por 24 h sob agitação magnética. O solvente foi destilado a pressão reduzida e armazenado com peneira molecular (ARMAREGO; CHAI, 2013).

4.1.2. Tratamento do tolueno

O tolueno comercialmente disponível pode apresentar impurezas como água, metiltiofenos e outros hidrocarbonetos. A presença de água é um dos contaminantes críticos para a etapa de imobilização da porfirina, portanto a purificação do solvente é essencial. 150 mL de tolueno (Sigma Aldrich) foram vertidos em um frasco de vidro com capacidade de 250 mL, adicionou-se 2 g de K_2CO_3 anidro, previamente seco em mufla a 180 °C por 24 h. A referida mistura foi mantida sob agitação constante por 3 h e temperatura ambiente. Ao final desse tempo de agitação, foi filtrado a vácuo e vertido em um balão de fundo redondo, correspondente ao sistema de destilação fracionada. Adicionou-se uma pequena quantidade de P_2O_5 e iniciou-se a destilação fracionada com pressão reduzida (ARMAREGO; CHAI, 2013).

4.1.3. Tratamento do DMF

150 mL de DMF foram vertidos no balão, acoplado ao sistema de destilação fraccionada e adicionados 2 g de K_2CO_3 , este último secou-se em uma mufla a 180 °C. O frasco contendo a mistura foi acoplado ao sistema de destilação e deixado por 24 h sob agitação magnética. O solvente foi então destilado a pressão reduzida e armazenado com peneira molecular (ARMAREGO; CHAI, 2013).

4.2. Sínteses e funcionalização da SBA-15

O material mesoporoso utilizado SBA15, foi sintetizado no trabalho de doutorado de Zanatta (2018) e seguindo a metodologia proposta por Zhao et al., (1998). (ZHAO et al., 1998)

4.2.1. Funcionalização do SBA-15 com aminopropiltriétoxissilano (APTES)

Com base nos trabalhos de Zanatta (2014), Barquist et al., (2010) e Hamoudi et al., (2007) foi considerado o processo de funcionalização pelo método *grafting* do material SBA-15. (BARQUIST; LARSEN, 2010; HAMOUDI et al., 2007; ZANATTA, 2014).

A reação de funcionalização foi realizada a partir da razão SBA15/APTES, 1 g : 0,22 g. Em um frasco de fundo redondo com três bocas e acoplado a um sistema de refluxo com agitação constante, foram adicionados 1 g da SBA15 e 50 mL de tolueno pré-tratado. Uma vez homogeneizada a mistura sólido-líquido, adicionou-se 0,22 g de aminopropiltriétoxissilano (APTES, 98% Sigma Aldrich), lentamente, gota a gota sob agitação constante, com aumento da temperatura até 110 °C, a referida reação foi desenvolvida por 24 horas. Uma vez finalizado, o material sólido foi filtrado a vácuo e posteriormente lavado em sistema Soxhlet em pelo menos 10 ciclos de lavagem, com a mistura etanol/tolueno 1:1. Ao final da lavagem o material foi seco a 80 °C por 24 h.

4.3. Método de síntese 1. Síntese das manganês porfirinas aminossustituídas

Este método consiste na síntese inicial das porfirinas aminossustituídas base livre, posterior separação e metalação.

4.3.1. Síntese de porfirinas aminofluoro substituídas.

Este método consiste na substituição nucleofílica aromática da 5,10,15,20- tetraquis (pentafluorofenil) porfirina base livre, seguindo a metodologia proposta por Sacco (2000). Em um frasco de três bocas, foram misturados 50 mg de H₂TPFPP e 0,15 g de cloridrato de dimetilamina dissolvido em DMF e acoplado a um sistema de refluxo por 5 h e temperatura de 130 °C. A formação das espécies aminossustituídas foi monitorada por cromatografia em camada delgada (TLC, *thin layer chromatography*) com placa de sílica gel 60. Foram avaliadas diferentes proporções de diclorometano/cicloexano (DCM/CE), conseguindo obter a melhor separação com a razão DCM/CE 1:1. O tempo de reação foi definido com base na formação das espécies de interesse. Ao final do tempo de reação foi feita uma extração líquido-líquido com CE, neste processo foram feitas repetidas extrações com CE até a extração completa da

porfirina e posterior rota-evaporação do CE. O sólido obtido foi dissolvido em 5 mL de DCM/CE, proporção 1:1, para posterior purificação em coluna de sílica.

4.3.2. Separação das porfirinas amino-substituídas

A etapa de separação das porfirinas, com diferentes graus de amino-substituição foi realizada em coluna de sílica-gel 70-230 mesh (Sigma-Aldrich), com altura e diâmetro de 18 x 4 cm (V sílica ~250 mL). A eluição foi feita com mistura DCM/CE 1:1, separando quatro frações. A separação foi monitorada por TLC e por espectroscopia UV-Vis de cada uma das frações, tendo a FRAÇÃO 1 (TPFPP) com $\lambda_{\max} = 410$ nm, seguida a FRAÇÃO 2 (porfirina mono-AS) com $\lambda_{\max} = 413$ nm; FRAÇÃO 3 (porfirina di-AS), $\lambda_{\max} = 415$ nm e FRAÇÃO 4 (porfirina tri-AS), $\lambda_{\max} = 417$ nm.

4.3.3. Inserção do manganês nas H₂P aminossustituídas

Cada uma das porfirinas obtidas e separadas na etapa anterior foram dissolvidas em 50 mL de acetonitrila, para posterior adição de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na proporção em massa de H₂P/ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ de 1:2,5:1,5. A mistura reacional contida em um balão de três bocas, foi acoplada a um sistema de refluxo sob temperatura de 80 °C, agitação magnética e borbulhamento de argônio. No decorrer da reação, o monitoramento foi feito por TLC, cuja fase móvel foi n-hexano/DCM na proporção de 3:1. Ao mesmo tempo foi verificada a perda da fluorescência com exposição à luz UV (lâmpada $\lambda \sim 365$ nm, 320-400 nm). Terminado o tempo de reação, a mistura foi rota-evaporada e dissolvida em 3 mL de DCM. Em seguida, a purificação foi realizada em uma coluna de sílica gel 60 (altura e diâmetro de 10 x 4 cm; V sílica ~100 mL e m ~55g de sílica), com DCM como eluente da porfirina base livre. A MnP foi eluída com MeOH, rota-evaporada e dissolvida em 50 mL de DCM/ACN 1:1.

O contra-íon acetato da MnP em solução foi trocada por cloreto com adição de 5 gotas de HCl 0,10 mol/L em um funil de separação. A solução foi neutralizada com uma solução saturada de NaHCO_3 (três lavagens). MgSO_4 foi adicionado à fase orgânica como agente de secagem e foi filtrado para posterior rota-evaporação.

4.4. Método de síntese 2. Síntese e metalação simultânea das manganês porfirinas.

Neste método foram monitoradas simultaneamente a síntese das porfirinas aminossustituídas e inserção do manganês, com posterior etapa de separação.

4.4.1. Substituição nucleofílica aromática e metalação simultânea da 5,10,15,20-tetraquis (pentafluorofenil) porfirina, base livre

O processo de inserção do metal na base livre da porfirina começou com a fonte de manganês em seu estado de oxidação 0 (Mn^0), para o qual foi necessário lavar com 30 mL de HCl 0,10 mol/L, filtrado a vácuo e novamente lavado com água destilada até a neutralidade. Em seguida foi lavado com etanol e posteriormente com DMF, o manganês isento de impurezas foi seco em estufa a 80 °C por quatro horas.

Em seguida, 0,10 g de Mn foram adicionados em um frasco de três bocas, juntamente com 50 mL de DMF e 0,050 g de base livre de tetraquis-5,10,15,20-pentafluorofenil porfirina (H_2TFPP) (HERRMANN; MEHDI; CORSINI, 1978). Uma vez adicionado, foi levado a um sistema de refluxo com temperatura constante de 80 °C, sob agitação magnética e borbulhamento com argônio por 8 dias. Durante o curso da reação, o monitoramento foi realizado por TLC, fase móvel n-hexano/DCM na proporção de 3:1. A reação foi finalizada no oitavo dia, da mesma forma, verificando a perda de fluorescência quando exposta à luz UV (lâmpada de $\lambda \sim 365$ nm, 320- 400 nm). Em seguida, a solução foi filtrada a vácuo, separando o manganês 0, restante. O DMF foi rota-evaporado da solução e a porfirina foi dissolvida em 2 mL de DCM. Foi feita uma posterior purificação em coluna de sílica-gel 70-230 *mesh*. Inicialmente a H_2TFPP foi eluída com DCM e depois os produtos foram eluídos com a mistura DCM/MeOH (0,5:9,5). As diferentes frações foram rota-evaporadas.

4.4.2. Purificação em coluna de sílica das MnPs

A etapa de purificação da porfirina metalada foi realizada em coluna de sílica-gel 70-230 (Sigma-Aldrich), com altura e diâmetro de 10 x 4 cm (V sílica ~ 100 mL), a primeira fase de eluição ocorreu com diclorometano como eluente, separando a porfirina não metalada, uma vez eluída esta fração (FRAÇÃO 1, $\lambda = 410$ nm). A segunda fase foi realizada com o eluente de composição DCM/MeOH (9,5:0,5) obtendo-se assim mais cinco frações (FRAÇÃO 2, $\lambda = 414$ nm; FRAÇÃO 3, $\lambda \sim 414$ nm; FRAÇÃO 4, $\lambda \sim 414$ nm e 460 nm, FRAÇÃO 5, $\lambda \sim 460$ nm). Uma fração final foi obtida com o eluente MeOH, (FRAÇÃO 6, $\lambda \sim 460$ nm). A separação foi

acompanhada por espectroscopia UV-Vis de cada uma das frações e sua mudança na banda Soret associada à inserção de Mn (mudança de $\lambda \sim 410 \text{ nm} \rightarrow 460 \text{ nm}$).

As frações metaladas foram rotaevaporadas e dissolvidas em 50 mL de DCM/ ACN (1:1), vertidas em um funil de separação ao qual foram adicionados 0,250 mL (5 gotas) de HCl 0,10 mol/L para incorporar o contra- íon cloreto à porfirina metalada. O ácido remanescente na solução foi neutralizado pela adição de 50 mL de solução saturada de NaHCO_3 , agitando vigorosamente e aguardando a formação de duas fases para separação. A fase aquosa foi submetida a duas lavagens com DCM/ACN (1:1), essas fases orgânicas foram combinadas e secas com MgSO_4 anidro (Sigma-Aldrich), filtradas a vácuo e rotaevaporadas para finalmente analisar por espectroscopia UV-Vis em DCE (200 nm - 800 nm) (VINHADO, 2005)

4.5. Imobilização das manganês porfirinas (MnPs)

Manganês porfirinas (MnPs) e SBA15APS foram adicionados em um frasco de fundo redondo de 250 mL, na proporção (em massa) SBA15APS/ MnP de 100:1, em seguida, 50 mL de tolueno pré-tratado foram adicionados e mantidos em sistema de refluxo por 24 h, agitação magnética constante e $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao final do tempo de reação, o sólido foi separado por filtração a vácuo, reservando a solução filtrada para posterior quantificação da porfirina não imobilizada. O sólido foi lavado e centrifugado com volumes de 10 mL da mistura tolueno/etanol (1:1) até a ausência de porfirina não imobilizada (10 lavagens). As referidas frações da lavagem, foram reservadas e agrupadas com a solução mãe do filtrado, para posterior quantificação por espectroscopia UV-Vis da porfirina total não imobilizada. Assim, o número de moles de porfirina por cada grama de catalisador (*loading*), foram quantificadas, subtraindo da quantidade total utilizada de MnP o valor da MnP não imobilizada.

4.6. Caracterização dos materiais

4.6.1. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

A SBA15 utilizada nesta pesquisa, foi obtida do trabalho de Zanatta (2018). Nesse trabalho, as propriedades texturais foram determinadas pelo método de Isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Os resultados desta caracterização podem ser apreciados no presente texto, na seção dos anexos.

4.6.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS).

A análise da SBA15 pela técnica SAXS foi realizado por Zanatta (2018), podendo-se observar os resultados na seção de anexos do presente trabalho.

4.6.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier da SBA15.

A identificação e confirmação das características funcionais associadas à superfície de suporte SBA-15 foram analisadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige 21, seguindo o protocolo com pastilha de KBr na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução espectral de 2 cm⁻¹.

4.6.4. Análise termogravimétrica e diferencial da SBA15APS

A determinação quantitativa do aminopropil trietoxisilano *grafted* foi realizada por análise termogravimétrica e diferencial em um equipamento TA Instruments Q-600 – Simultaneous DTA/TGA/DSC, com massa de 1 mg em rampa de aquecimento de 10°C/min de 30 °C a 1000 °C.

4.6.5. Espectrometria de massas para as H₂P e MnPs

As porfirinas metaladas foram analisadas por espectrometria de massas de ionização por eletrospray via inserção direta e obtidas no modo positivo.

A amostra foi analisada em um sistema ACQUITY UPLC H-Class (Waters Corporation) de cromatografia líquida de ultra-performance (UPLC) acoplado aos detectores de arranjo de diodos (DAD, do inglês, Diode Array Detector) e ao espectrômetro de massas Xevo TQ-S tandem quadrupole (Waters Corporation, Milford, MA) operando com uma fonte de ionização por eletrospray (ESI-MS) em modo positivo de análise.

4.6.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das porfirinas.

As porfirinas base livre e metaladas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige 21 seguindo o protocolo com pastilha de KBr na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução espectral de 2 cm^{-1} .

4.6.7. Espectroscopia e espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada nas diferentes etapas do trabalho como a seguir: no monitoramento das sínteses e no acompanhamento da metalação, na caracterização das porfirinas e manganês porfirinas aminossustituídas sintetizadas, as curvas de calibração para a determinação da absorvidade molar ϵ se encontram nos anexos. A quantificação das porfirinas imobilizadas no suporte SBA-15 foi realizada por meio da determinação da porfirina remanescente na solução por espectrofotometria UV-Vis. Equipamento: espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 na faixa de 300-800 nm.

4.6.8. Espectroscopia de refletância difusa

A imobilização das porfirinas no material poroso SBA-15 foi confirmada e analisada por espectroscopia de refletância difusa (DRS) na região UV-Vis para sólidos, com equipamento OCEANS OPTICS USB4000 equipado com R400-7-VIS/ fibra óptica. O óxido de magnésio (MgO) foi previamente seco a 473K tendo a função de branco.

4.7. Estudo catalítico das MnPs em meio heterogêneo e meio homogêneo.

4.7.1. Teste de oxidação do (Z)-cicloocteno

Algumas características cinéticas foram avaliadas nos catalisadores suportados com a oxidação da olefina, (Z)-cicloocteno. As condições da reação foram atmosfera e temperatura ambiente, na proporção MnP/PhIO de 1:100, com 100 μL de (Z)-cicloocteno como substrato, $1,25 \times 10^{-5}$ mol de iodossilbenzeno (PhIO), como doador de oxigênio, 2,5 μL de bromobenzeno como padrão interno e 400 μL da mistura ACN/DCE (1:1) como meio de reação. O progresso da reação foi monitorado ao longo de uma hora, tomando alíquotas de 1 μL e analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).

As mesmas condições foram consideradas para uma proporção MnP/PhIO de 1:300, com o qual se seguiram sucessivos ciclos de reação, ou seja, um primeiro ciclo de reação completou-se às 24 h. Finalizado o ciclo, cada material foi submetido a duas lavagens com DCM e uma lavagem com MeOH. Em seguida foram secados a 60 °C para repetir a reação nas mesmas proporções e condições anteriores. Este procedimento foi repetido até completar 10 ciclos de reação.

4.7.2. Teste de oxidação do cicloexano

O estudo da seletividade, na oxidação de hidrocarbonetos saturados a álcoois e a determinação de alguns parâmetros cinéticos, para MnPs suportadas (catálise heterogênea) e não suportadas (catálise homogênea), foram realizados com base na metodologia proposta por (ZANATTA, 2018). Neste teste catalítico, foram consideradas as proporções MnP/PhIO/CE de 1:40:6163, com 5×10^{-6} mol de PhIO (98,5%) como doador de oxigênio, 200 μL de cicloexano (CE) como substrato e 400 μL de meio de reação DCE/ACN (1:1).

O sistema reacional foi conduzido sob agitação constante, atmosfera e temperatura ambiente por 24 h. A reação foi monitorada nas primeiras 8 h (não houve variação), retirando 1 μL de alíquota a cada duas horas e quantificado por GC-FID, em um Hewlett Packard série 6890, GC. System plus+, coluna modelo n°: HP 19091N-133 INOWAX 260 °C Capilar de polietilenglicol 30 m-250 μm -0,25 μm nominal, com gases H_2 , N_2 e ar, padrão interno bromobenzeno (99%). Este teste foi avaliado por triplicata.

4.7.3. Efeito do imidazol como ligante axial

Para analisar o efeito do imidazol na seletividade dos catalisadores em relação ao álcool, foi realizado o teste catalítico do cicloexano, com as proporções MnP/PhIO/CE/Im de

1:40:6163:0,5. Como indicou-se na seção 4.7.2, a reação foi realizada em 24 horas, monitorando a reação com alíquotas de 1 μ L a cada duas horas nas primeiras oito horas. Análise que foi seguida por cromatografia gasosa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da SBA15

5.1.1. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

O SBA-15 é um material silicato que possui estrutura ordenada, com características estruturais e químicas importantes para aplicação como suporte de metaloporfirinas como catalisador biomimético. Como um material silicato possui algumas características, como os grupos silanóis na superfície são observadas no espectro infravermelho da **Figura 15**. Vibrações de estiramento, *stretching* ν_s Si—O—H a 796 cm^{-1} . A seguir, uma banda em 972 cm^{-1} associada a silanóis superficiais, no modo vibracional de deformação, *bending* δ (972 cm^{-1}) = Si—OH. O espectro possui também uma banda em 472 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento tipo *bending* δ (472 cm^{-1}) da ligação O—Si—O. A presença de grupos silanóis na superfície permite a modificação e conseqüente imobilização de porfirinas.

As características superficiais destes materiais favorecem a adsorção ou retenção de moléculas de água, de modo que as bandas de 1648 cm^{-1} , 3465 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} correspondem à água fisicamente adsorvida. A banda de 1648 cm^{-1} é devida a vibrações de deformação, *bending* δ H-O-H, o sinal em 3465 cm^{-1} é atribuído a vibrações de estiramento, *stretching* ν H—O—H e a banda de 3250 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento, *stretching* ν Si—OH (BORODKO et al., 2005; MORSI; MOHAMED, 2018; ZANATTA, 2014)

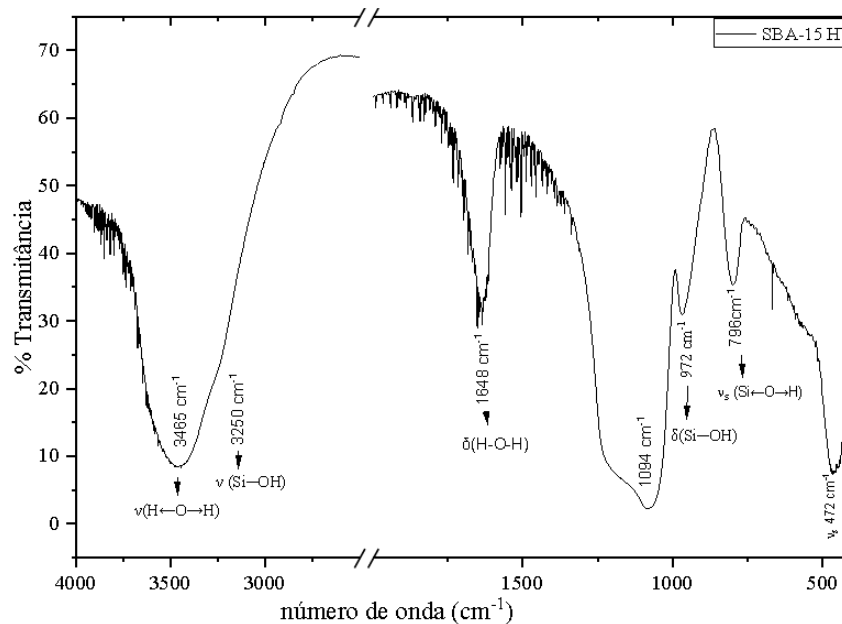
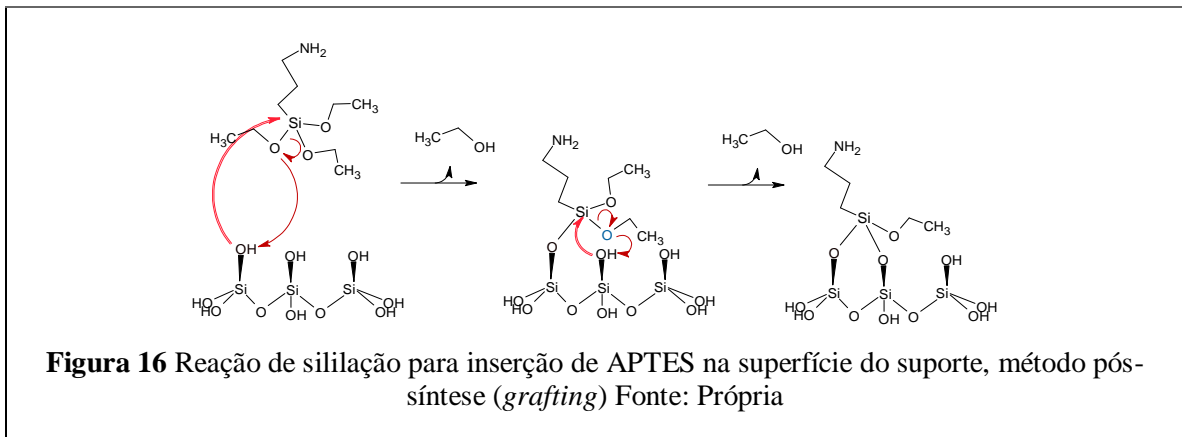


Figura 15 Espectro infravermelho por transformada de Fourier para a SBA-15

Não se considerou a análise por FTIR para a SBA15APS, já que esta apresenta bandas associadas ao grupo -NH_2 em 3335 cm^{-1} e em 1615 cm^{-1} . (STUART, B.H. 2004). Estas bandas estão perto de 3465 cm^{-1} e 1648 cm^{-1} , que foram atribuídas a vibrações de estiramento, $\nu\text{ H—O—H}$ e vibrações de deformação, $\delta\text{ H-O-H}$, respectivamente. Esta proximidade entre as bandas do grupo NH_2 e H_2O leva ao recobrimento das mesmas, sendo pouco útil na sua caracterização.

5.1.2. Análise termogravimétrica da SBA15 e SBA15APS

A partir do material suporte SBA15, foi realizada a funcionalização tipo *grafting* do SBA15 com aminopropiltriétoxissilano (APTES), na referida reação os grupos silanóis na superfície do material reagem com o silício do APTES em uma reação de sililação, cujo oxigênio do suporte desloca um grupo etoxi da molécula de APTES, agindo como um grupo de saída e sendo liberado como etanol (COTTON; WILKINSON, 1999), como visto na **Figura 16**.



A **Figura 17** e **Figura 18** mostram o termograma (TGA/DSC) do SBA15, antes e após a modificação com APTES, respectivamente. Observa-se comportamento de perda da massa semelhante nas duas amostras, coincidindo entre $25\text{-}127\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente, e pelas quais está relacionado ao mesmo processo. Consistente com o espectro FTIR da SBA-15 mostrar-se sinais associados à presença de água adsorvida fisicamente.

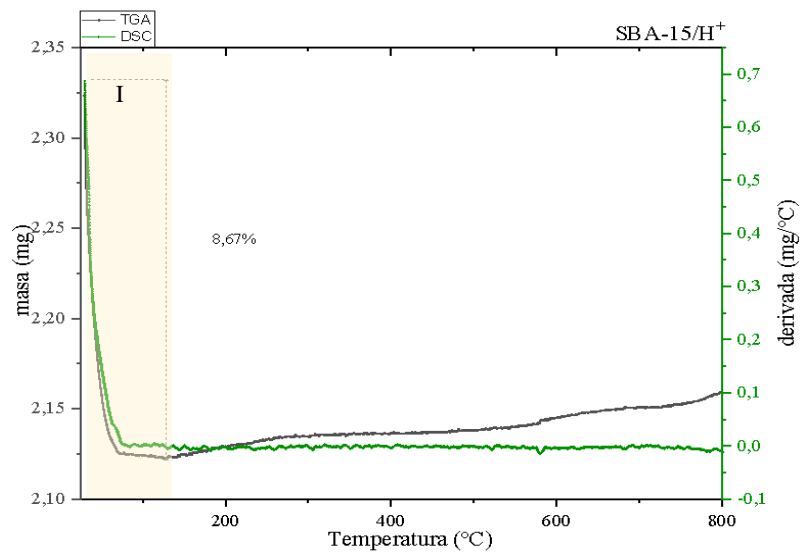


Figura 17 Termograma de SBA-15 antes da funcionalização com APTES

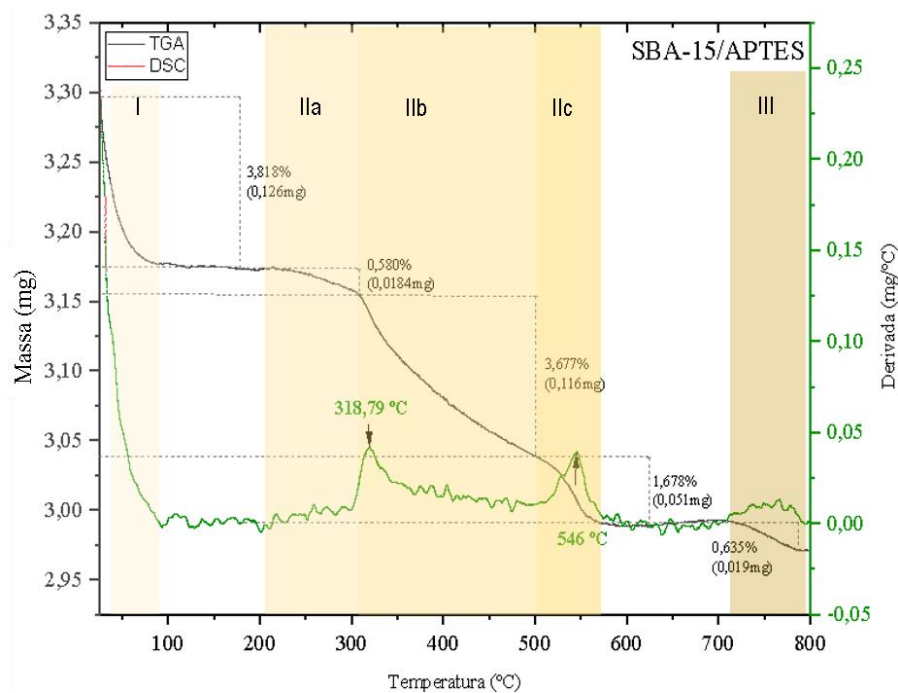


Figura 18 Termograma da SBA15APS, método de *grafting* (modificação pós-síntese)

Na **Figura 18** o SBA15APS, manifesta três estágios básicos de perda de massa, um primeiro estágio (I) entre 25 °C-214 °C, apresenta sua maior inclinação em 107 °C e depois mantém um comportamento constante até 214°C, o referido estágio está associado à perda de água fisicamente adsorvida e envolve a perda de 3,82% em massa.

A etapa seguinte (II) que abrange 214 °C-712 °C, inclui por sua vez três subsegmentos de perda de massa, o subsegmento IIa que vai de 214 °C a 307°C, teve uma perda de 0,58% em massa, atribuída a ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas APTES, essas ligações são

termicamente mais instáveis do que uma ligação covalente, que se espera estar nessa faixa de temperatura (YUAN et al., 2008). O estágio IIb abarca desde 307 °C até 500 °C, este apresentou uma perda de 3,67 % em massa e coincide com o primeiro sinal da curva DSC do termograma. Este sinal é do tipo exotérmico a uma temperatura de 318,8 °C; ali ocorre um processo de decomposição do APTES covalentemente ancorado à superfície do material e APTES oligomerizado, este último manifesta-se em uma perda gradual e lenta de massa. A curva estende-se ao subsegmento IIc, com o último sinal da curva DSC em 546 °C.

Finalmente uma etapa (III) desde 712 °C até 800 °C que está associada à deshidroxilação da superfície do material, com perda de massa de apenas 0,64 %, indicando o alto grau de condensação com o APTES.

Todos os tipos de interação associados à perda de massa em análise termogravimétrica e diferencial são representados na **Figura 19 e Tabela 2**.

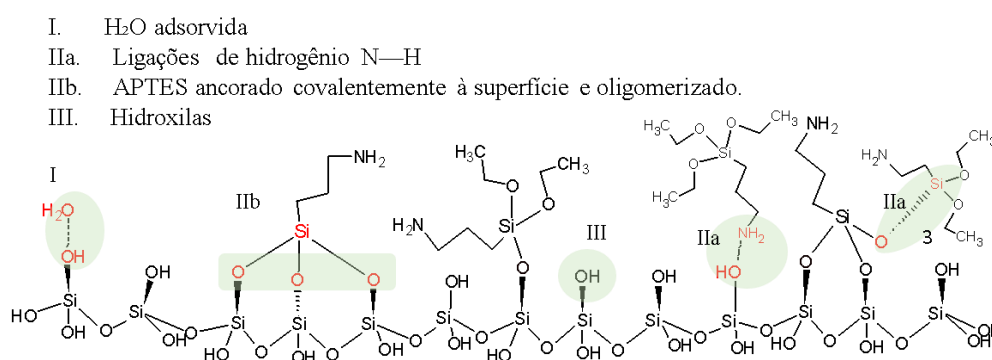


Figura 19 Tipos de interações ou ligações associadas a etapas de perda de massa no TGA-DSC para SBA15APS. Fonte própria

Tabela 2. Resultados da análise termogravimétrica para SBA15 e SBA15APS.

Amostra	Temperatura °C	Processo	% massa	mg massa
SBA15	25-128	Água fisicamente adsorvida	8,67	0,20
SBA15APS	25-214	Água fisicamente adsorvida	3,82	0,126
	214-306	Ligações de hidrogênio do APTES	0,58	0,018
	306-500	APTES covalentemente ancorado	3,68	0,12
	500-600	APTES oligomerizado	1,68	0,051
	712-800	deshidroxilação	0,64	0,019

5.2.Substituição nucleofílica aromática da meso-5,10,15,20 (tetraquis-pentafluorofenil) porfirina, base livre.

5.2.1. Método de síntese 1

A N,N-dimetilamina é uma molécula que pode atuar como nucleófilo em reações de substituição nucleofílica aromática. Sua atuação se vê favorecida pelos pares eletrônicos do átomo de nitrogênio, e reforçada pelos grupos metilas que contribuem com doação de densidade eletrônica. Por outro lado, o átomo de flúor dos substituintes pentafluorofenil, nas posições *meso* do anel porfirínico, caracteriza-se por atrair densidade eletrônica, o que favorece a estabilização do composto intermediário da aminossustituição no mecanismo de reação (em seu estado de transição)(WADE, 2012). Estas particularidades, em conjunto com as condições da reação (temperatura de 130 °C e tempo de 5 h) promovem a substituição nucleofílica aromática, preferencialmente na posição *para* do pentafluorofenil, não ocorrendo nas posições *orto* do anel devido ao grande impedimento estérico. Este mecanismo de reação é representado na **Figura 20**.

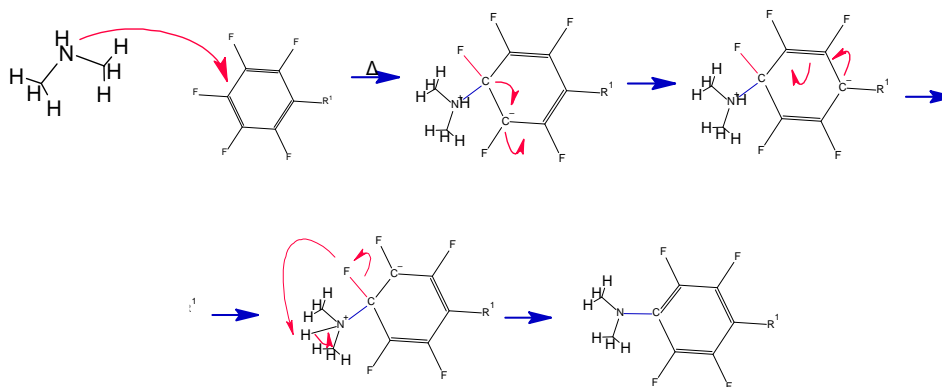


Figura 20 Mecanismo de substituição nucleofílica aromática na posição *para*- do anel pentafluorofenil (WADE, 2012).

A 5,10,15,20-tetraquis-pentafluorofenil porfirina possui quatro grupos pentafluorofenil nas posições *meso*, todos com possibilidade de substituição do flúor pelo grupo dimetilamina, assim os produtos da reação podem ser porfirinas com mono-, di- (cis e trans), tri - ou tetra-substituição (KADISH et al., 1990; LAHAYE, 2015), obtendo estruturas como as que apresentam-se na **Figura 21**.

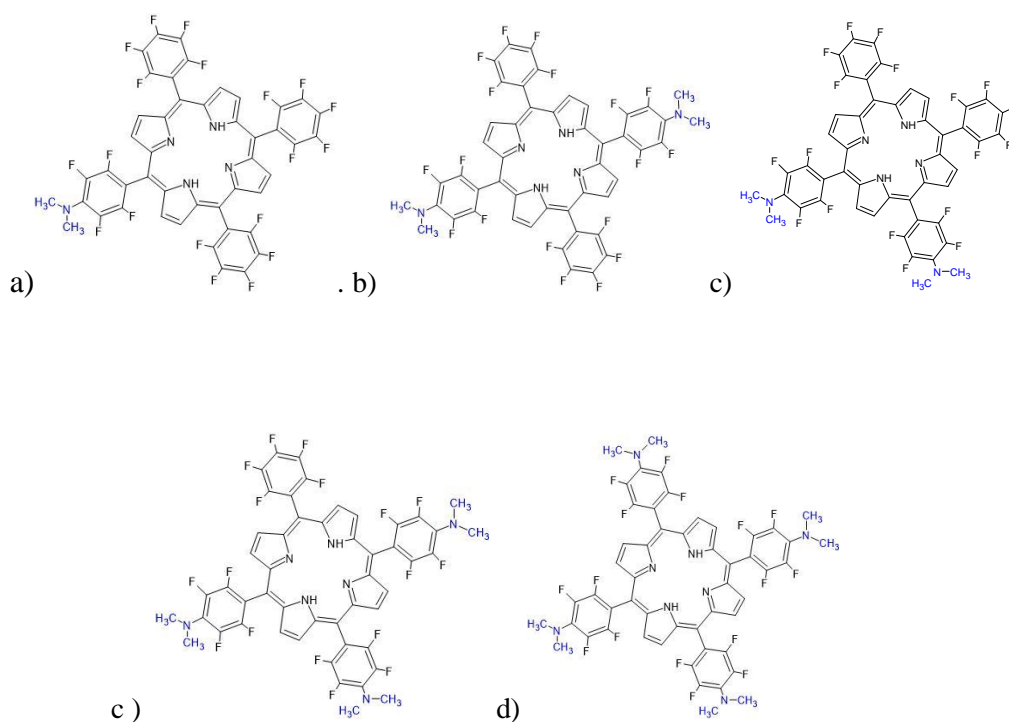


Figura 21 Porphirinas **a)** mono- **b)** *trans*- di- **c)** *cis*- di **d)** tri- e **e)** tetra- substituída pela N,N-dimetilamina.

Neste trabalho, as proporções dos produtos esperados na reação de aminossustituição foram controladas com o tempo de reação. O tempo foi definido fazendo o monitoramento e o controle da reação a cada hora por TLC, fase móvel diclometano/cicloexano (DCM/CE), 1:1, como pode ser visto na **Figura 22**. Nesse processo foram definidas as melhores condições de reação: 5 h e temperatura de 130 °C. A **Figura 22**, mostra quatro placas de TLC para 2 h, 3 h, 4 h e 5 h de reação. Na primeira placa (2 h de reação), mostra-se duas bandas, a banda superior associada a H₂TPFPP e a inferior associada a mono-aminossustituição (mono-AS). Na terceira placa (4 h), houve a diminuição da H₂TPFPP (banda superior) e enriquecimento das bandas associadas a mono-AS e di-aminossustituição (di-AS, banda inferior). Na última placa (5 h), manifestou-se o aparecimento da espécie com tri-aminossustituição (tri-AS). Com o aumento no tempo de reação para 6 h não houve aumento da espécie tri-AS. A tetra-aminossustituição (tetra-AS) foi evitada, já que esta impossibilita a disponibilidade do flúor para a imobilização no suporte. Tempos prolongados de reação promoveram a formação dos produtos com maior número de amino-sustituição, entendendo que o interesse deste trabalho foi obter mono- di- e tri-AS reação foi concluída às 5 h e feita uma extração líquido-líquido com cicloexano (CE). Foram feitas repetidas extrações até a extração completa da porfirina e posterior rota-evaporação do CE. A troca do solvente DMF pelo CE, teve o propósito de evitar a continuação da reação,

durante a posterior rotaevaporação, entendendo que a temperatura de ebulição do DMF é maior que a do CE. O sólido obtido foi dissolvido em 5 mL de DCM/CE, proporção 1:1, para posterior purificação em coluna de sílica, conforme indicado no item 4.3.2 (parte experimental)

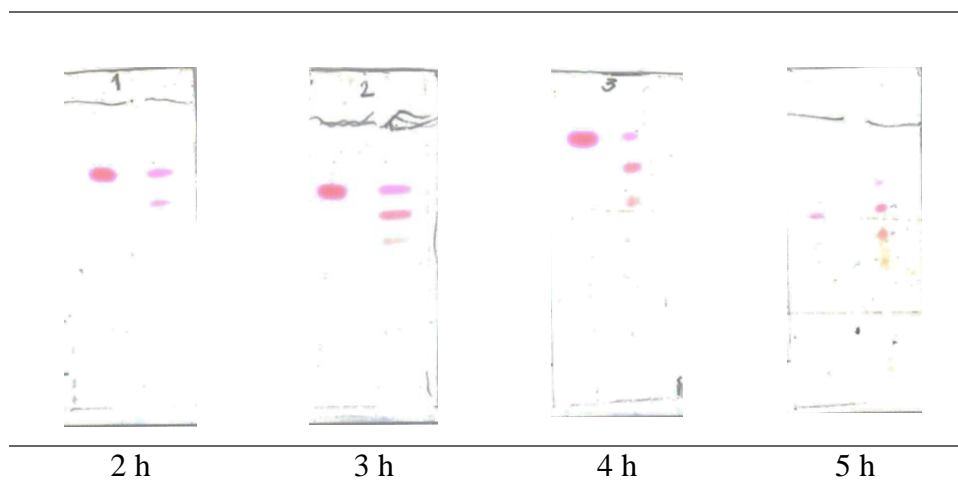


Figura 22. Placas de TLC no monitoramento da reação de aminossustituição da H₂TPFPP, ao longo de 5 h, método 1. **Banda à esquerda:** referência da base livre, H₂TPFPP. **Bandas à direita:** 2 h, H₂TPFPP (predomina) e mono-AS; 3 h, H₂TPFPP, mono-AS (predomina) e di-AS; 4 h, H₂TPFPP, mono-AS e di-AS (predominam); 5 h, H₂TPFPP, mono-AS, di-AS (predominam) e tri-AS.

5.2.2. Método de síntese 2.

A reação de substituição nucleofílica pelo método de síntese 2, destaca-se pela metalação da porfirina com manganês e simultânea substituição nucleofílica aromática do flúor pelo grupo N,N-dimetilamina, este último produzido pela decomposição do DMF. Uma vez gerada a N,N-dimetilamina, esta segue o mesmo mecanismo de reação expresso na **Figura 20**.

Como foi descrito na parte metodológica deste trabalho, esta síntese foi desenvolvida em N,N-dimetilformamida (DMF) como solvente da reação, testes anteriores com DMF mostraram sua participação na formação dessas porfirinas. A DMF tem a ligação C—N de menor energia em relação ao grupo carbonila, indica que é a ligação mais provável de ser clivada. Mesmo em condições normais a DMF se decompõe em N,N -dimetilamina e ácido fórmico, como visto na **Figura 23**. (HERAVI; GHAVIDEL; MOHAMMADKHANI, 2018; WANG et al., 2016)

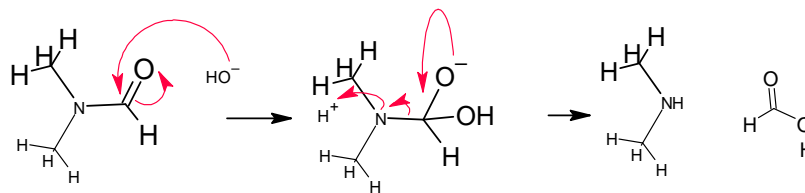


Figura 23 Mecanismo de hidrólise da N,N-dimetilformamida (DMF)

Neste método de síntese, destaca-se a formação das espécies manganês porfirinas com diferentes graus de aminossustituição (AS), como representado na **Figura 24**.

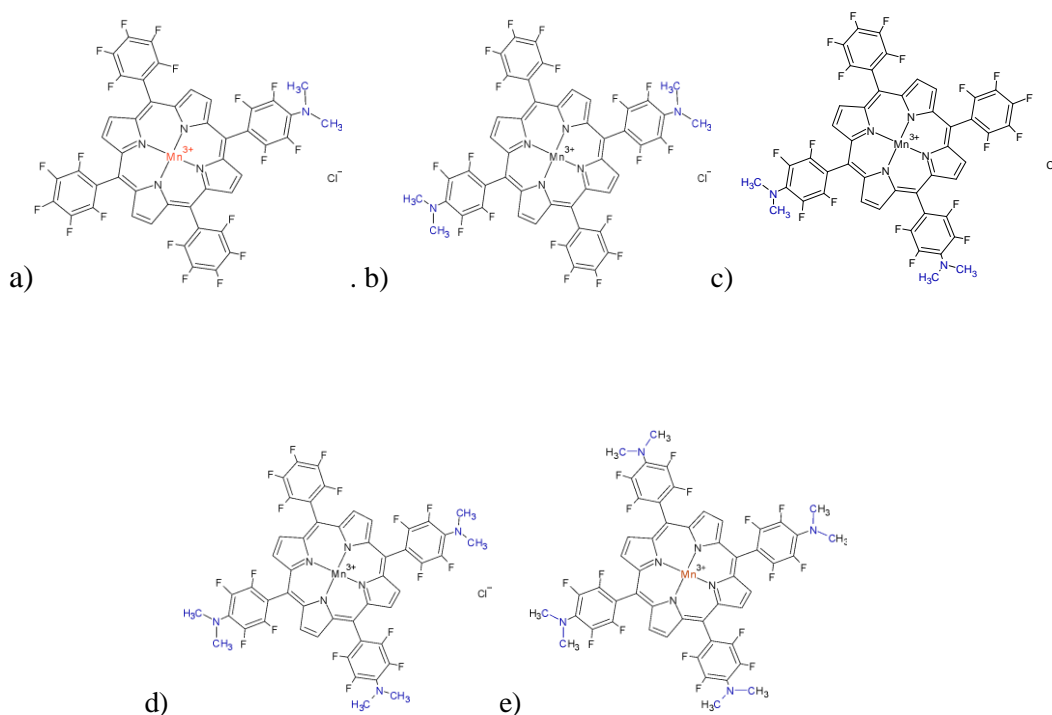


Figura 24 Manganês porfirinas **a)** mono-AS **b)** *trans* di-AS **c)** *cis* di-AS **d)** tri-AS e **e)** tetra-AS pela N,N-dimetilamina

5.2.3. Metalção das porfirinas base livre

O processo de inserção do Mn na porfirina, ocorre inicialmente com a oxidação de Mn^0 para Mn^{II} . O raio iônico do Mn^{II} permite posicionar-se em relação ao anel da porfirina a uma distância de 0,19 Å com relação ao centro do plano (CALDWELL; CREED; OHTA, 1975). Nesse sentido o $Mn^{II}P$ adquire uma geometria piramidal quadrada de spin alto na presença de ligantes com átomos doadores (O, N, P e S), nesta reação: $H_2P + Mn \rightarrow MnP$, há uma mudança na simetria da molécula passando de D_{2h} em H_2P para D_{4h} em MnP (KADISH et al., 2003). Uma vez formado o Mn^{II} , o deslocamento do plano do anel porfirínico leva a ser rapidamente oxidado para Mn^{III} , na presença do oxigênio.

5.3. Análise por espectrometria de massas das frações F2, F3 e F4. Método de síntese 1.

As frações F2, F3 e F4 correspondem às porfirinas obtidas conforme descrito no item 4.3, ou seja, as porfirinas aminossustituídas em sua forma de base livre, método de síntese 1. A **Figura 25** mostra o espectro de massa de **F2**, com razão massa-carga m/z de 1000,2, associado ao íon molecular da porfirina mono-aminossustituída, (massa isotópica: 999,11).

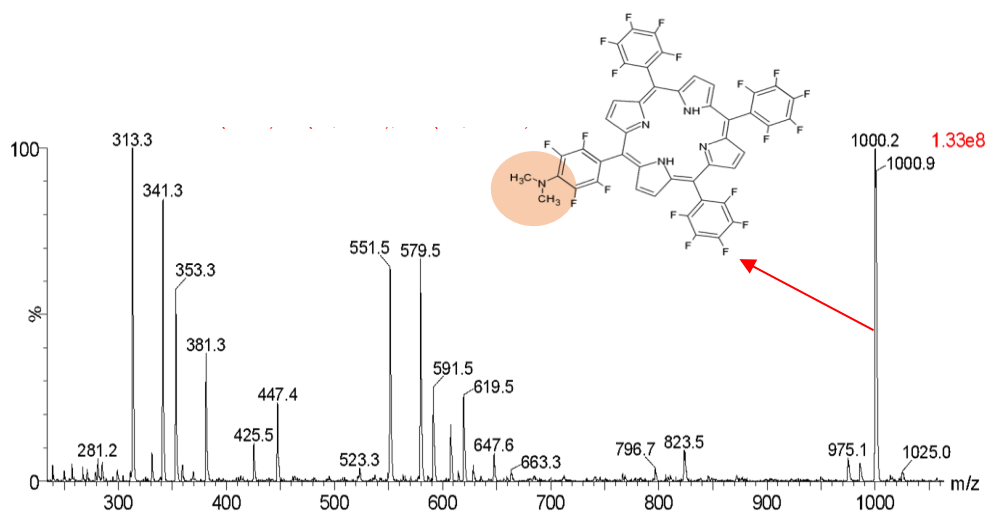


Figura 25. Espectro de massas para **F2**, mono-aminossustituição da 5,10,15,20 (tetraquis - pentafluorofenil) porfirina base livre. Análise com ajuda do software de acesso livre, ChemSketch.

Este mesmo espectro mostra a existência de produtos de decomposição, possivelmente originados pelas condições de reação e atmosfera oxidante.

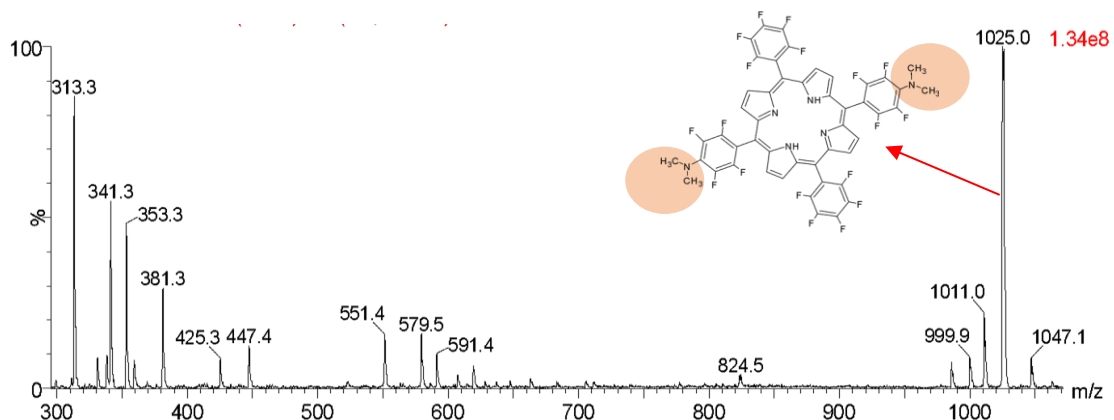


Figura 26 Espectro de massas para **F3**, di-amino substituição da 5,10,15,20(tetraquis-pentafluorofenil) porfirina base livre.

A **Figura 26** mostra o espectro de massa para a fração F3, com massa monoisotópica do íon molecular, 1024,16. Este íon molecular está associado à porfirina di-aminossustituída cuja relação massa-carga m/z está relacionada ao pico 1025, estrutura que pode ser vista no espectro. Da mesma forma, existem produtos de decomposição em comum ao espectro de massa de F2, com menor intensidade dos picos (porcentagem baixa).

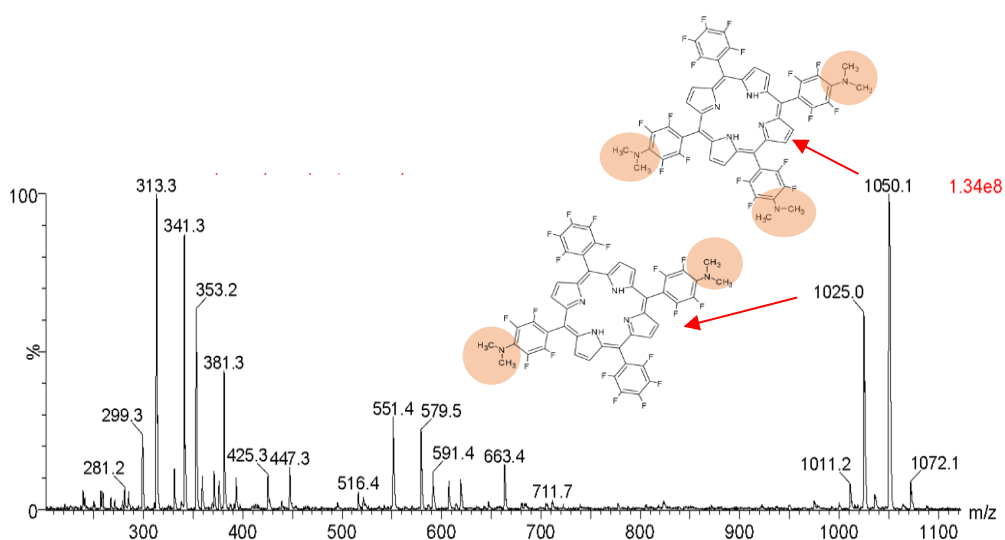


Figura 27 Espectro de massas para F4, tri-amino substituição da 5,10,15,20 (tetraquis-pentafluorofenil) porfirina base livre

O espectro de massa da amostra F4, na **Figura 27** apresenta uma mistura de porfirinas di- e tri-aminossustituídas, esta última (m/z 1050,1) em maior proporção está em maior proporção em relação a di-aminossustituída (m/z 1025). Da mesma forma, alguns picos presentes nos espectros de F2 e F3, associados a produtos de decomposição podem ser observados.

5.4. Análise por espectrometria de massas das frações F5 e F6. Método de síntese

2.

Foi desenvolvido o método 2 que consiste em realizar o processo de metalização e aminossustituição simultânea em DMF e manganês metálico. Foram obtidas duas frações metaladas, a fração F5 e a fração F6. O espectro de massa da fração F5 visto na **Figura 28**, mostra uma mistura de manganês porfirinas, cuja relação m/z é 1077 e 1102, que corresponde às porfirinas di- e tri-aminossustituídas, respectivamente. Estima-se uma proporção de 1:1 dessas porfirinas e alguns dos produtos de degradação, semelhantes aos observados nos espectros de massa das frações F2, F3 e F4 (seção 5.3).

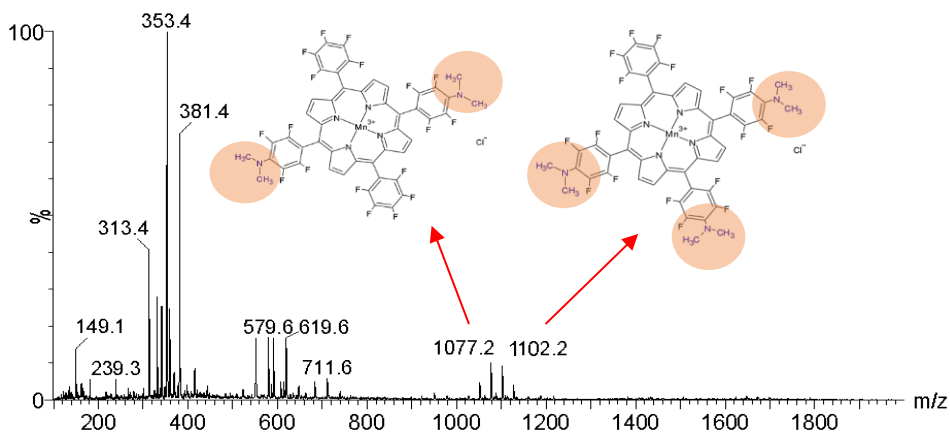


Figura 28 Espectro de massas para F5 de metalção e amino substituição simultânea da 5,10,15,20 (tetraquis -pentafluorofenil) porfirina base livre.

Por outro lado, a fração F6, cujo espectro de massas é mostrado na **Figura 29**, apresenta uma mistura de manganês porfirinas, constituídas principalmente por mono-aminossustituição e em menor grau di-aminossustituição. O pico de maior intensidade (com m/z 1075) corresponde a somatória da massa do íon molecular da espécie mono-aminossustituída e sódio (proveniente do tratamento da amostra para a análise), ou seja, a massa exata da espécie manganês porfirina mono-aminossustituída é 1052,2. Assim como nos espectros de massa anteriores, apresenta vários produtos de decomposição.

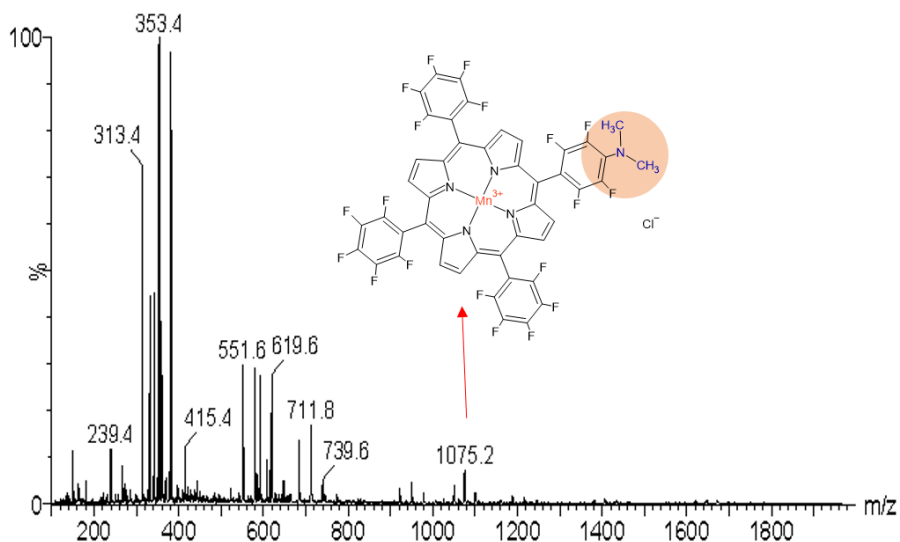


Figura 29 Espectro de massas (modo positivo) para a amostra F6 da metalção e amino substituição simultânea da 5,10,15,20 (tetraquis-pentafluorofenil) porfirina.

Observa-se que houve a inversão na eluição das frações F5 e F6 em relação ao número de grupos aminos. Se esperaria a eluição da F6, MnP mono-AS antes da F5, mistura de MnP di- e

tri- AS. Possivelmente este fato se deve à redução da $Mn^{III}P$ para $Mn^{II}P$, como será discutido na seção 5.7 dos resultados de refletância difusa. Dessa forma a molécula se torna neutra e o fator carga da MnP predomina sobre o número de grupos dimetilamino na substituição.

5.5. Análise por espectroscopia UV-Vis das frações F1-F6.

A **Figura 30** mostra os espectros UV-Vis das porfirinas aminossustituídas, base livre (em preto) e metaladas (em vermelho), estes compreendem a região de 350 nm até 450 nm. As porfirinas base livre são caracterizadas por uma banda de alta intensidade entre 410 nm e 417 nm ($\epsilon \sim 1,2 - 4,0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$), chamada de banda Soret, com um deslocamento batocrômico à medida que o número de aminossustituições aumenta. O comprimento de onda (λ_{max}) aumenta seguindo a ordem H_2TPFPP ($\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$, $\epsilon = 3,10 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$) (CIUFFI; IAMAMOTO, 1993) < mono-AS ($\lambda_{\text{max}} = 413 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,28 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$) < di-AS ($\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$, $\epsilon = 4,04 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$) < tri-AS ($\lambda_{\text{max}} = 417 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,76 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$). As bandas Q menos intensas estão na região de 450 nm -700 nm.

Os espectros mostrados na **Figura 30** indicam porfirinas metaladas em vermelho (MnPs) que apresentam características distintas da base livre. Como já foi destacado na introdução, diferentemente das FePs, no caso das MnPs, ocorre o deslocamento batocrômico da banda Soret, denominada também de banda V (BOUCHER, 1968; DA SILVA et al., 2015; SACCO, 1999). Os espectros das $Mn^{III}Ps$ foram caracterizados com: $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ em DCE ($MnTPFPPCl$, $\epsilon = 1,66 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$; $MnP(\text{mono-AS})$, $\epsilon = 3,00 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$; $MnP(\text{di-AS})$, $\epsilon = 3,31 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$; $MnP(\text{tri-AS})$, $\epsilon = 2,62 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{L cm}^{-1}$).

Nos espectros da **Figura 31**, não são apresentados os espectros das porfirinas base livre, porque as MnPs foram obtidas, pelo procedimento de síntese 2, que consistiu na aminossustituição e metalação simultânea em meio de DMF. A $MnP(F5)$ e $MnP(F6)$ apresentam a banda Soret com $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$, valor abaixo do esperado. Uma possível explicação para o deslocamento hipsocrômico da banda Soret, seria devido ao procedimento de síntese 2, em meio de DMF. Nesse meio pode ocorrer a coordenação da dimetilamina proveniente da decomposição do DMF. Da Silva et al, (2015) observaram um deslocamento hipsocrômico no estudo da MnP com imidazol (DA SILVA et al., 2015).

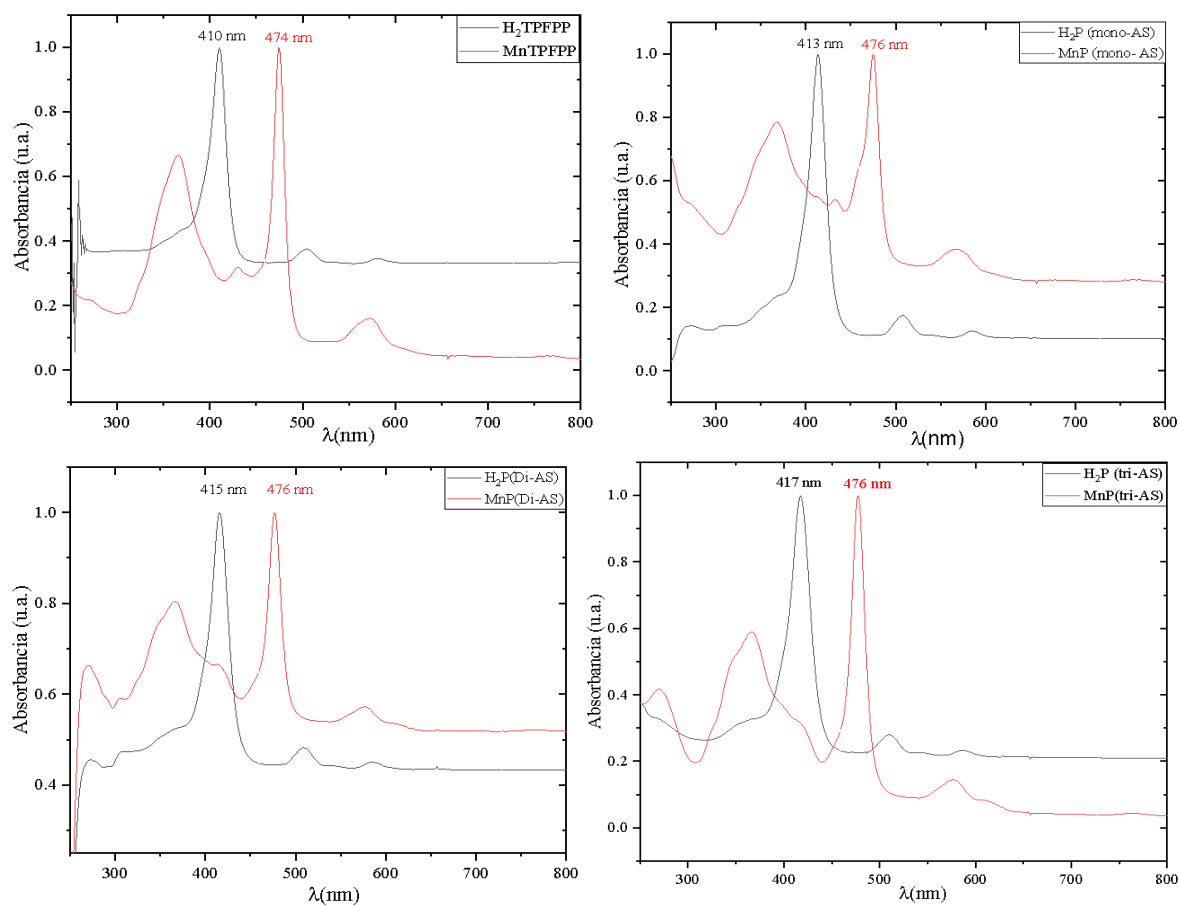


Figura 30 Espectros UV-Vis para as porfirinas base livre (linha preta) e metaladas (linha vermelha), em DCE. **a)** H₂TPFPP e MnTPFPP. **b)** H₂P(mono-AS) e MnP(mono-AS) **c)** H₂P(di-AS) e MnP(di-AS) **d)** H₂P(tri-AS) e MnP(tri-AS).

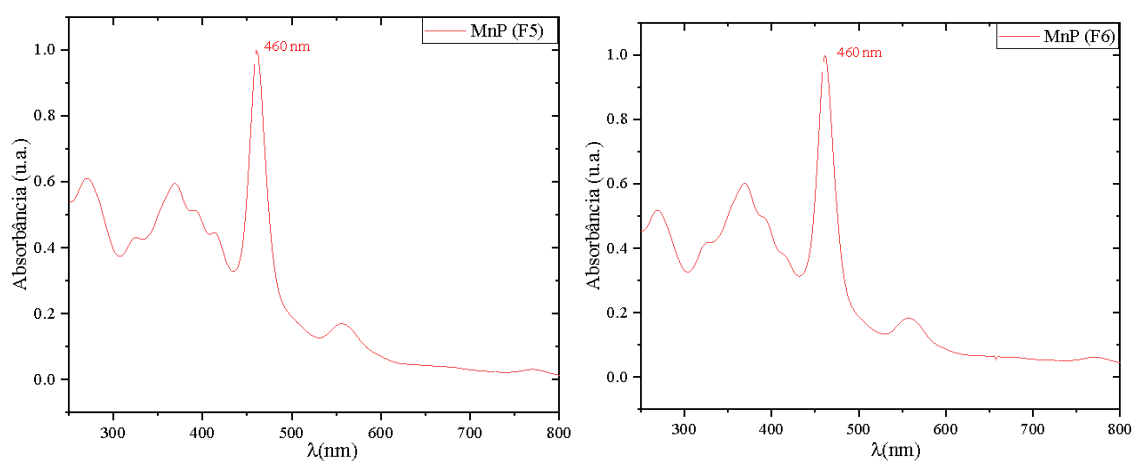


Figura 31 Espectros UV-Vis para as porfirinas aminossustituídas e metaladas (linha vermelha), em DCE. **a)** MnP(F5) **b)** MnP(F6).

5.6. Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Existem regiões do espectro infravermelho com características em comum entre a grande maioria das porfirinas, entre elas está a região que inclui a impressão digital de 500 cm^{-1} até 2000 cm^{-1} (

Figura 32). Começando com o sinal em 500 cm^{-1} para as porfirinas base livre, e consequente deslocamento para as manganês porfirinas (MnPs), esta vibração é designada para vibrações de deformação do carbono fenil e carbono meso, C_{ph}-C_m. A região entre 770 cm^{-1} - 805 cm^{-1} é devida a vibrações de deformação fora do plano (δ_o) dos β -hidrogênios nos anéis pirrólicos.

Bandas na região de 960 cm^{-1} - 990 cm^{-1} corresponde às vibrações de deformação no plano δ_i , associadas à ligação N—H típica das porfirinas base livre como a H₂TPFPP, H₂P (mono-AS), H₂P (di-AS) e H₂P (tri-AS) (ALBEN et al., 1973). Por outro lado, a banda em 920 cm^{-1} das H₂TPFPP, mono-, di-, tri-, base livre, está ausente nas porfirinas metaladas MnTPFPPCl, MnP (mono-AS), MnP (di-AS), MnP (tri-AS), MnP(F5) e MnP(F6), indicando ser uma frequência particularmente dependente da presença ou ausência do metal central, no caso manganês. Assim, observa-se uma banda com maior número de onda de 950 cm^{-1} na MnP

Figura 32 (PARKER, 1971)

A banda em 1260 cm^{-1} , é uma vibração de estiramento da ligação C—F, ($\nu\sim 1260\text{ cm}^{-1}$), presente nas porfirinas base livre e metaladas; sua origem é dada pelo anel aromático pentafluorofenil nas posições *meso* do anel porfirínico.

A

Figura 32 mostra um conjunto de bandas em torno de 1600 cm^{-1} , especificamente bandas em 1614 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} e 1652 cm^{-1} de intensidade média, que por definição estão relacionadas às vibrações de estiramento ν , C=N, também chamadas de estiramento imino e vibrações $\nu\text{ C=C}$ $\sim 1614\text{ cm}^{-1}$ que juntas correspondem ao anel da porfirina, vibrações fora do plano (LARKIN, 2018). A região próxima aos 1500 cm^{-1} mostra a vibração assimétrica do esqueleto das porfirinas, que correspondem às pontes metino e aos anéis pirrólicos do macrociclo das porfirinas, envolvendo as ligações C_m—C_α e C_β—C_β do sistema aromático, mas de maior intensidade para as manganês porfirinas (ŞEN et al., 2010). Finalmente, a **Figura 33** com as porfirinas mono-, di- e tri- aminossustituídas e a **Figura 34** com as frações F5 e F6, apresentam três bandas intensas nos 2958 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , cujas frequências estão ligadas a

vibrações simétricas e antissimétricas da ligação C—H, típicas do grupo metil na *para*-dimetilamina do anel tetrafluorofenil (BOUCHER, 1968).

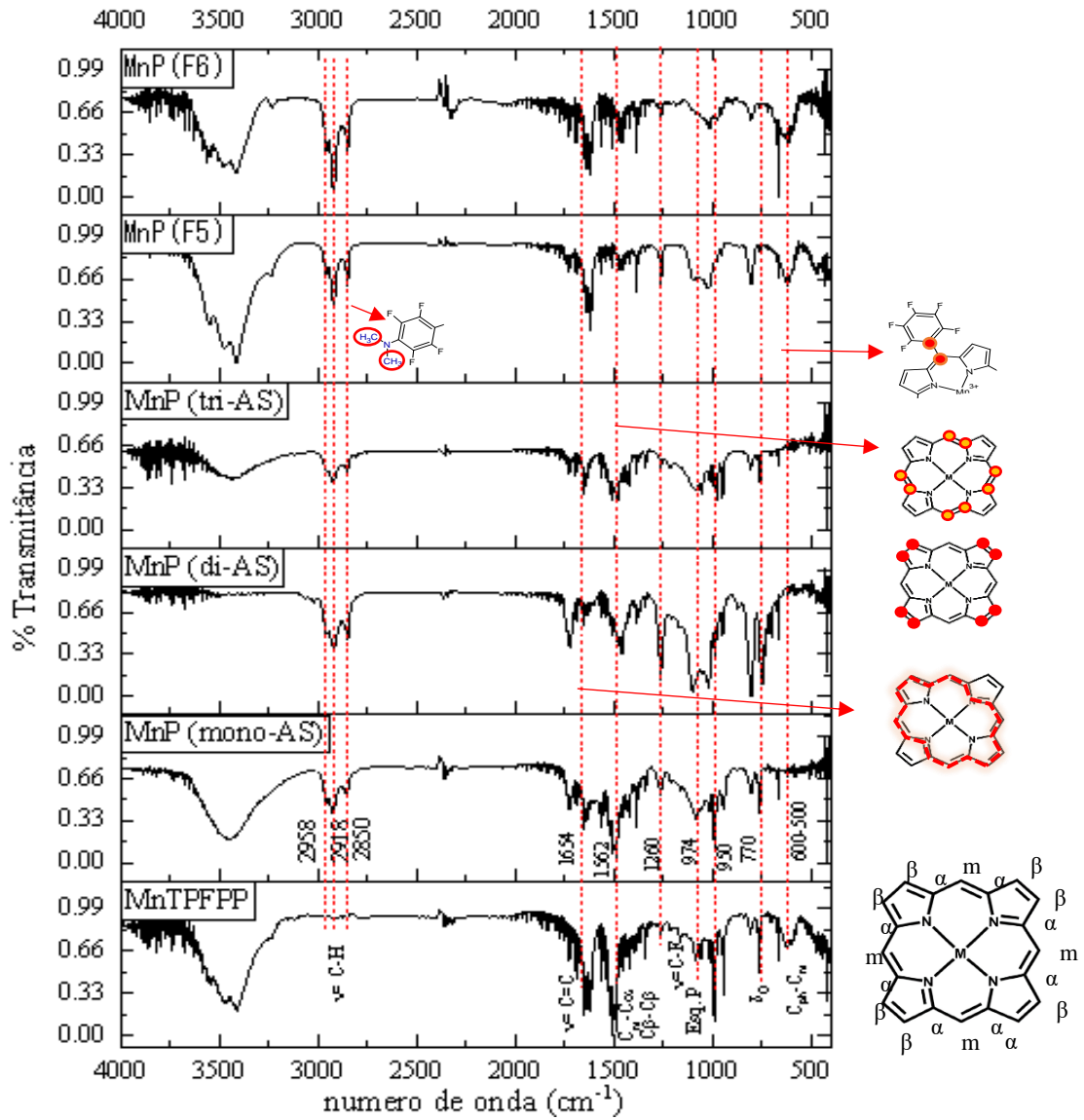


Figura 32 Espectro infravermelho com transformada de Fourier na faixa dos 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} para as MnPs

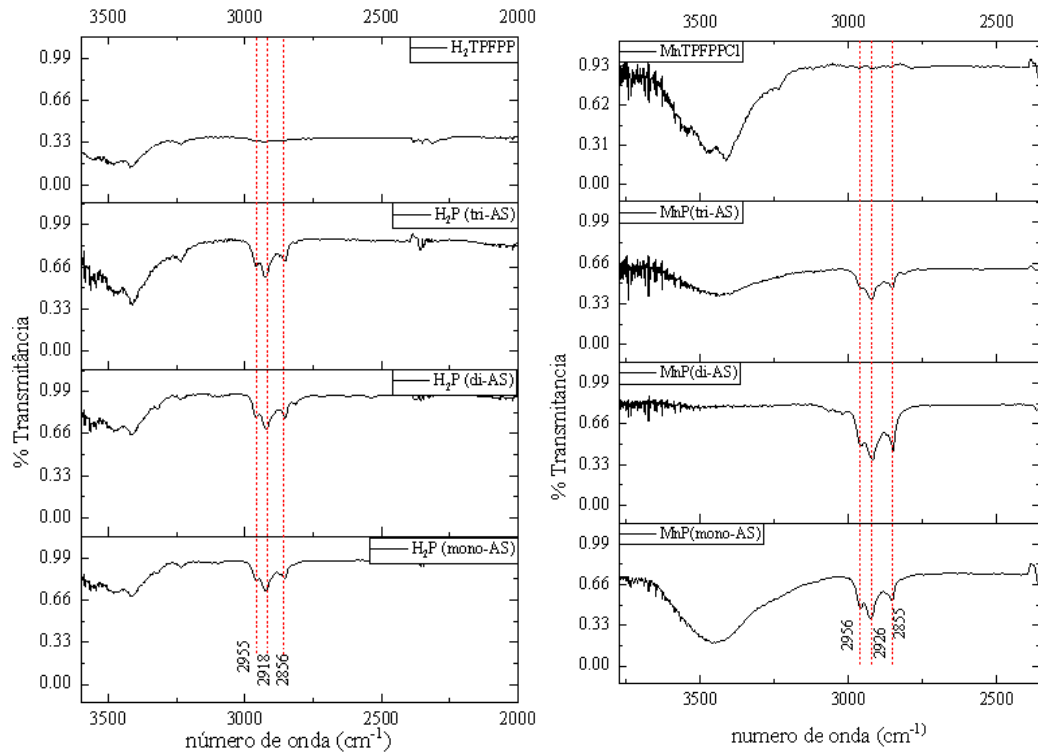


Figura 33 Espectro FTIR para as H₂P e MnPs das porfirinas mono-, di-, triaminos- substituidas e a 5,10,15,20(tetraquis-pentafluorofenil) porfirina, em KBr (4000 cm⁻¹ -2500 cm⁻¹).

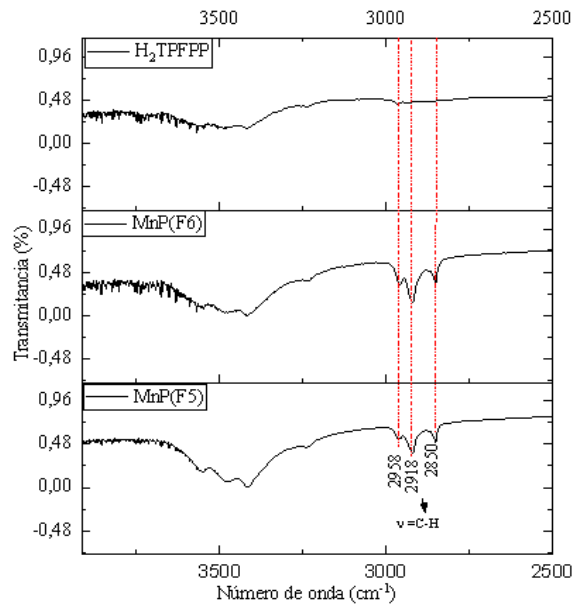


Figura 34 Espectro FTIR para a H₂TPFPP e para as MnPs obtidas pelo método 2, amino- substituição e metalação simultânea (fracções F5 e F6) em KBr (4000 cm⁻¹-2500 cm⁻¹).

5.7. Imobilização das MnPs em SBA15APS

Os sistemas heterogêneos foram obtidos pela imobilização dos catalisadores MnPs em SBA15APS ancoradas covalentemente. Segue uma reação de substituição, o flúor na posição *para* (anel pentafluorofenil) é deslocado pelo nitrogênio do grupo amina (aminopropilsilano), estabelecendo uma ligação covalente, conforme observado na **Figura 35**

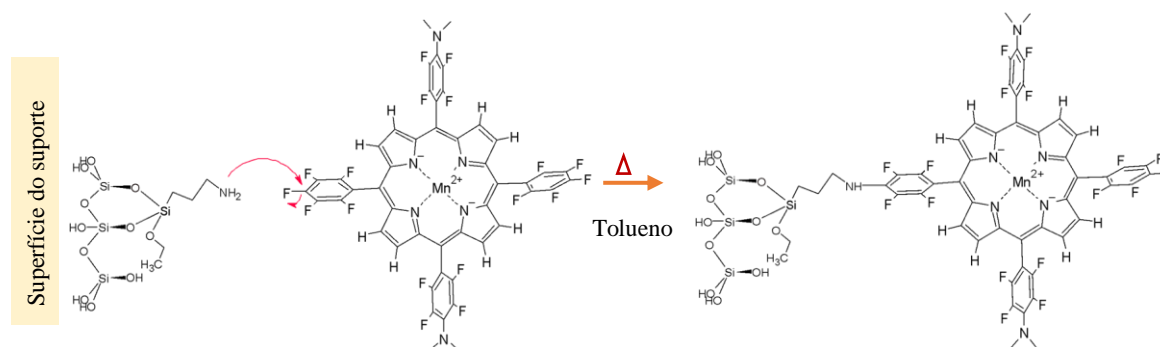


Figura 35 Representação da reação de substituição na imobilização das porfirinas

A quantificação do *loading* foi feita por espectrofotometria UV-Vis, o cálculo foi feito com base na determinação do número de mols de MnPs remanescentes nas soluções de lavagem, como foi descrito no item 4.5 da seção experimental. Foram obtidos os valores registrados na **Tabela 3**

Tabela 3 Valores do *Loading* das MnPs suportadas em SBA15APS

Catalisador	<i>Loading</i> ($\times 10^{-5}$ mol MnP/g catalisador)
MnTPFPPI-SBA15APS	0,97
MnP(mono-AS) -SBA15APS	1,33
MnP(di-AS) -SBA15APS	1,37
MnP(tri-AS) -SBA15APS	1,04
MnP (F5AS) -SBA15APS	0,57
MnP (F6AS) -SBA15APS	0,72

A confirmação da imobilização das metaloporfirinas é ilustrada na **Figura 36** e **Figura 37**, com os espectros de absorção pela técnica de refletância difusa. Os espectros mostram, cada um dos catalisadores MnTPFPPI-SBA15APS, MnP(mono-AS)-SBA15APS, MnP(di-AS) -SBA15APS, MnP(tri-AS)-SBA15APS, MnP(F5-AS)-SBA15APS e MnP(F6-AS)-SBA15APS, com a banda característica de absorção máxima λ_{max} , na região do espectro visível próxima a ~ 464 nm

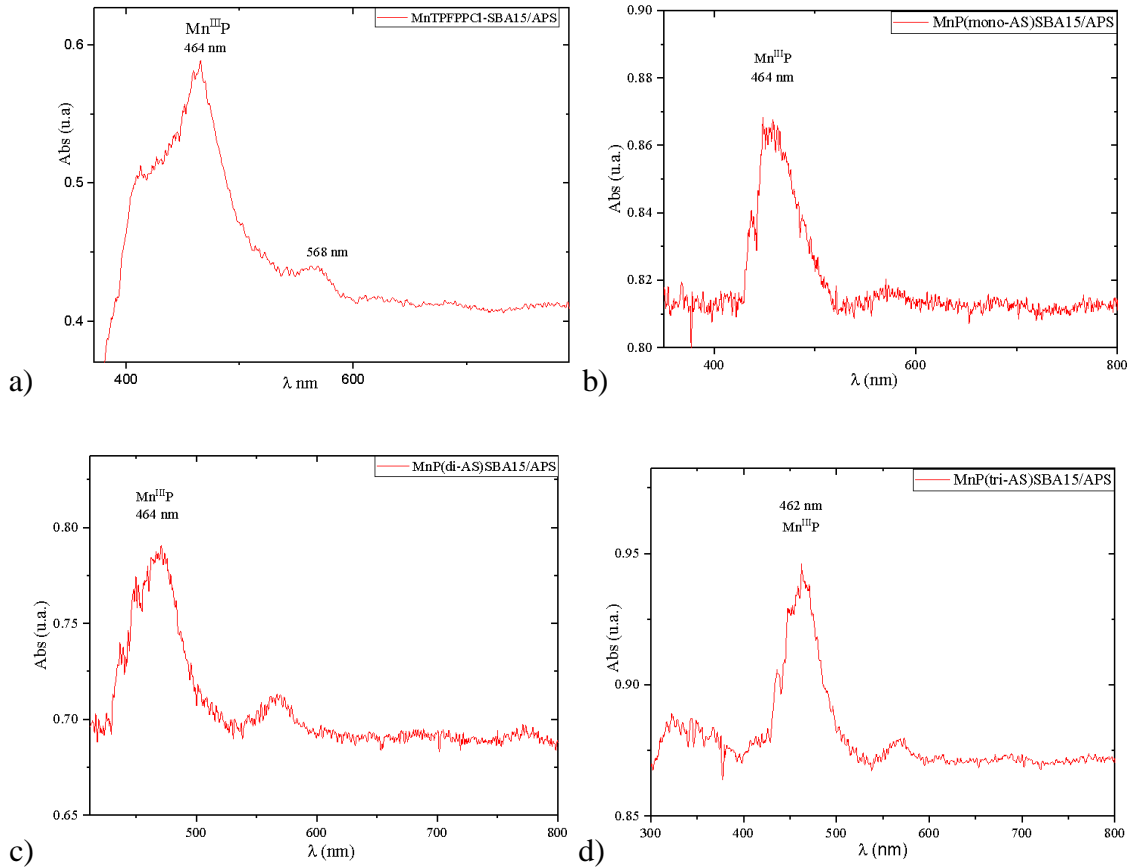


Figura 36. Espectros de absorção na região de 300 nm - 800 nm pela espectroscopia de refletância difusa. **a)** MnTPFPpCl **b)** MnP(mono-AS) **c)** MnP(di-AS) **d)** MnP(tri-AS) suportadas na SBA15APS.



Figura 37. Espectros de absorção na região de 300 - 800 nm pela espectroscopia de refletância difusa. **a)** MnP(F5) e **b)** MnP(F6) suportadas na SBA15APS.

Na **Figura 37-a**, para a MnP(F5) pode-se observar no espectro de absorção, além da banda referente ao Mn^{III} o aparecimento de outra banda a 434 nm que é associada à presença da Mn^{II} (PERRÉE-FAUVET et al., 1989).

Nos sistemas sintéticos de FeP, bases nitrogenadas do tipo imidazol podem atuar como ligante axial em uma ou duas ligações. Neste processo, a bis ligação (hexa-coordenação, baixo spin) pode promover a redução de Fe^{III}P para Fe^{II}P, através da transferência eletrônica da base nitrogenada do ligante axial para o metal central (COOKE et al., 1995), em alguns casos referindo-se a uma mistura dos dois estados de oxidação (KADISH; SMITH; GUILARD, 2000a). Da mesma forma, este fenômeno pode ser observado para as MnPs. Porém autores como Gunter (1991) mostraram a estabilização do Mn^{II} em solução com alta concentração de espécies tipo imidazol ou piridina (GUNTER; TURNER, 1991). A estabilização em solução é favorecida pelo efeito do ligante axial nas posições penta e hexa coordenada do Mn^{II}. Por um lado, o ligante na pentacoordenação leva a um maior deslocamento do manganês em relação ao centro do plano (0,57Å). Ao mesmo tempo, o posicionamento do ligante na sexta coordenação promove o reposicionamento do Mn^{II}, continuando até maior proximidade do centro do plano e levando a uma expansão do centro metálico. Esse fenômeno ocorre devido à saturação do meio com espécies tipo imidazol, piridina ou fosfinas (CALDWELL; CREED; OHTA, 1975).

No catalisador MnP(F5), a mistura de porfirinas di- e tri- aminossustituídas apesar do baixo valor do *loading*, provavelmente favorece a coordenação axial do substituinte para dimetilamino no grupo fluorofenil (posição *meso*) de uma MnP ao centro metálico de outra MnP, o que facilita a formação da espécie Mn^{II}P em particular quando forma hexa-coordenação.

A formação e estabilidade da Mn^{II}P foi inferida pelo teste de oxidação com H₂O₂ como se observa na **Figura 38**. Na reação de oxidação do Mn^{II}P para Mn^{III}P, adicionou-se volumes de 5µL, 10µL e 15µL de H₂O₂ 30% v/v. Observou-se no espectro UV-Vis a mudança da intensidade da banda aos $\lambda = 434$ nm, associada a Mn^{II}P; sua intensidade foi diminuindo em proporção ao aumento no volume de H₂O₂ adicionado. Ao mesmo tempo, a banda Soret no comprimento de onda $\lambda = 460$ nm, aumento em intensidade. Esta banda é característica das Mn^{III}Ps, seu aparecimento indicou o proceder da reação de oxidação: Mn^{II}P → Mn^{III}P (LOMOVA et al., 2010)

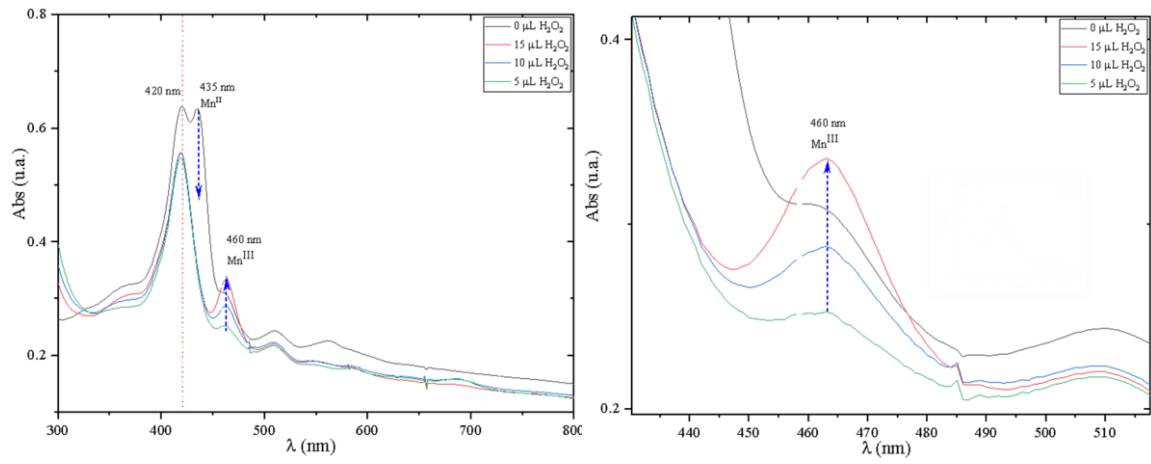


Figura 38 Espectro de absorção UV-Vis para o catalisador MnP(F5) em DMF com adição de H₂O₂

..

5.8. Estudo catalítico de manganês porfirinas suportadas e não suportadas.

5.8.1. Teste de oxidação catalítica do (Z) -cicloocteno

O resultado da reação de epoxidação de olefinas, catalisada por metaloporfirinas usando como oxidante o PhIO em um sistema heterogêneo, é um bom indicador da eficiência do catalisador. A **Tabela 4** apresenta os resultados catalíticos da oxidação do (Z)-cicloocteno pelas MnPs nos sistemas heterogêneos. Os rendimentos para todas as reações foram de 100%, (primeiro ciclo de reação). Por tanto, todos os catalisadores foram muito eficientes. Foram realizados estudos de reciclagem que se expressa pelo "turnover number" (TON), que significa o número total de moléculas de substrato que um mol de catalisador converte em produto (LEEUVEN, 2004).

Tabela 4 Resultados catalíticos da oxidação do (Z)-cicloocteno pelas MnPs nos sistemas heterogêneos, com reciclagens de reação (TON)

Reação	Catalisador*	TON ^a	TOF ^b (10^{-2} , s ⁻¹)	Loading ($\times 10^{-5}$ mol MnP/g catalisador)
A	MnTPFPPCl-SBA15APS	1208	-	0,97
B	MnP (mono-AS)SBA15APS	599	3,8	1,33
C	MnP (di-AS)SBA15APS	890	7,9	1,37
D	MnP (tri-AS)SBA15APS	818	8,1	1,04
E	MnP (F5)SBA15APS	1408	8,1	0,57
F	MnP (F6)SBA15APS	1225	2,4	0,72

Condições de reação: MnP/PhIO 1:300, sob agitação magnética por 10 horas, condições ambientais e quantidades de $2,5 \times 10^{-7}$ mol do catalisador; $7,5 \times 10^{-5}$ mol PhIO; 200 μ L de ciclo octeno; 800 μ L de DCE e 5 μ L do padrão interno. Na ausência de catalisador houve evidência de não formação de produtos de reação. Para cada ciclo de reação.

*Os rendimentos para todas as reações foram de 100%, (primeiro ciclo de reação).

^a TON (Turnover number), mol do produto/ mol do catalisador. Os valores reportados são a soma de dez ciclos de reação.

^b TOF (s⁻¹) o *turnover frequency*, expressada pelo $k/[MnP]$, onde k é a constante de velocidade a T=25 °C, em condições de reação: razão molar MnP/PhIO 1:100, atmosfera: ar, volume de reação: 500 μ L (100 μ L (Z)-cicloocteno, 2.5 μ L bromobenzeno, 400 μ L de DCE), monitoramento da reação por uma hora.

A **Tabela 4** apresenta a reação **A** do sistema MnTPFPPCl-SBA15APS, com um dos valores mais altos no *turnover number* (TON) na epoxidação do (Z)-cicloocteno, cujo valor foi 1202 mol produto/mol MnP. A alta estabilidade e eficiência, revelado pelo alto valor de TON, é consequência da presença dos grupos pentafluorofenis na MnP do catalisador.

A reação **B**, MnP(mono-AS)SBA15APS apresentou valor do TON de 599 e a reação **C**, MnP(di-AS)SBA15APS apresentou valor do TON de 890, os valores foram relativamente mais baixos se comparados ao conjunto dos catalisadores. Este fato pode ser devido aos valores de *loading* que foram mais altos para **B**, sendo de $1,33 \times 10^{-5}$ mol MnP/g e para **C**, sendo de $1,37 \times 10^{-5}$ mol MnP/g. Os altos valores do *loading* provavelmente podem levar a maior proximidade entre porfirinas no interior do mesoporo e conseqüente diminuição em quantidade de sítios ativos. Observou-se, também, a atenuação da cor do catalisador mais evidente no sistema **B**, ao longo dos ciclos de reação.

A **Tabela 4**, apresenta a reação **D**, MnP(tri-AS)SBA15APS (*loading*: $1,04 \times 10^{-5}$ mol MnP/g) com TON de 818, reação **E**, MnP(F5)SBA15APS (*loading*: $0,57 \times 10^{-5}$ mol MnP/g) com TON de 1408 e a reação **F**, MnP(F6)SBA15APS (*loading*: $0,72 \times 10^{-5}$ mol MnP/g) com TON de 1225. Nos três sistemas de reação, é observado um comportamento inversamente proporcional entre o valor do *loading* e o TON, ou seja, o menor número de porfirinas imobilizadas no interior do mesoporo (baixo *loading*), parece favorecer o número de vezes que o catalisador pode ser reciclado (TON alto).

A característica que distingue as reações **E** e **F**, sendo **E** a mistura de di- e tri-aminossustituídas e **F** a mistura de mono- e di-aminossustituídas, obtida pela metodologia 2 (metalação e aminossustituição simultânea). Estes dois catalisadores obtiveram os mais altos valores do TON, se comparado aos demais sistemas de reação. O favorecimento da estabilidade dos catalisadores ao longo de vários ciclos de reação (refletidos no valor do TON) pode ser devido a uma melhor distribuição entre porfirinas, tendo um maior distanciamento ou posicionamento mais efetivo, que poderia impossibilitar interações destrutivas porfirina-porfirina a baixa quantidade de manganês porfirina imobilizada na SBA15APS (como é representado na **Figura 39**), Autores como Sacco, Iamamoto e Lindsay (2001), também descreve esta possibilidade no caso de manganês porfirinas suportadas na superfície de sílica (SACCO; IAMAMOTO; LINDSAY SMITH, 2001). Não se observa, portanto, uma tendência regular nos valores do TON, à medida que aumenta o número de grupos N,N-dimetilamino na periferia do anel das porfirinas.

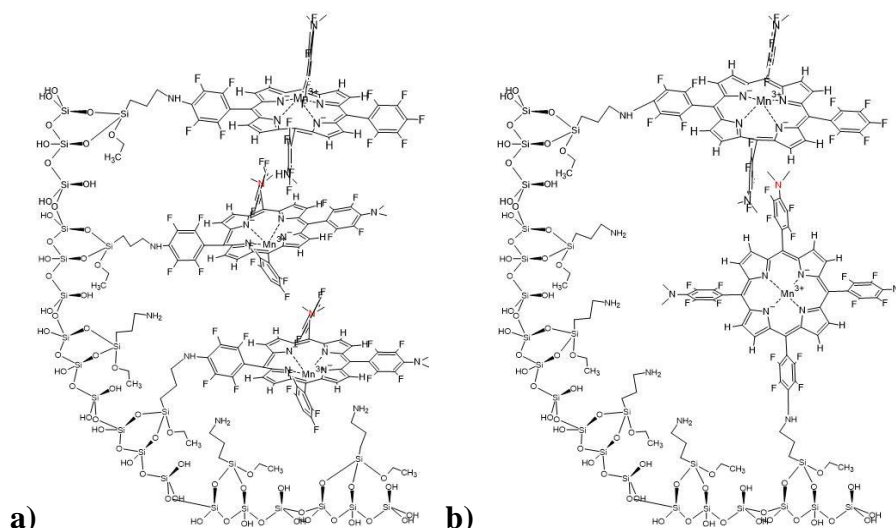


Figura 39 Representação de manganês porfirinas immobilizadas no interior do poro SBA15APS. Sistema heterogêneo confinado dos catalisadores **a)** distribuição com alto *loading* e **b)** distribuição com baixo *loading*

A **Tabela 4** mostra os valores do *turnover frequency*, (TOF) que indica a quantidade de produto gerado por mol de catalisador em um determinado tempo para as reações **B**, MnP(mon-AS)SBA15APS (TOF de $3,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$); **C**, MnP(di-AS)SBA15APS (TOF de $7,9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) e **D**, MnP(tri-AS)SBA15APS (TOF de $8,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Observa-se para estes sistemas uma tendência crescente no valor do TOF, seguindo a ordem de $B < C < D$, com o aumento no número de grupos N,N-dimetilamino nas posições *para* do anel fluorofenil da porfirina. Finalmente, a reação **E** (MnP(F5)SBA15APS) com TOF de $8,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ apresenta um dos mais altos valores dentre todos os sistemas catalíticos. O TOF, faz parte das características cinéticas dos catalisadores, sua magnitude é diretamente proporcional à constante de velocidade k , estes valores estão apresentados na seção dos anexos (**Tabela 7A**). O TOF indica para as reações **E** e **D** a alta produção do epóxido por segundo. A reação **F**, MnP(F6)SBA15APS apresentou o valor mais baixo no TOF, $2,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, apesar da presença de mistura de di- e tri-aminossustituído, não seguindo o resultado esperado.

5.8.2. Teste de oxidação catalítica de cicloexano

Conforme descrito no item 4.7.2 da seção experimental, o teste de seletividade na oxidação do cicloexano (hidrocarboneto saturado como substrato), foi realizado para cada um dos catalisadores suportados e não suportados em SBA15APS. Os catalisadores avaliados foram os obtidos pelo método 1 (porfirinas *mono-*, *di-* e *tri-* aminossustituídas puras) e método 2 (**F5** e **F6**, mistura de porfirinas aminossustituídas). Como consideração adicional, foi adotado o

sistema de reação na ausência de catalisador, assim excluindo a possível contribuição do suporte na formação de algum dos produtos.

A reação de hidroxilação do cicloexano foi realizada à temperatura ambiente, com uma razão molar de MnP/PhIO 1:40. Nessas condições, o PhIO atua como doador de oxigênio. Com a pretensão de dar maior clareza no mecanismo de reação para cada um dos sistemas reacionais, o teste de hidroxilação foi acompanhado com os testes de imidazol. A **Tabela 5** apresenta a catálise oxidativa do cicloexano nos sistemas heterogêneos (1) e homogêneos (2) para as MnPs (A-F). No entanto, a **Tabela 6** apresenta a catálise oxidativa do cicloexano nos sistemas heterogêneos (3) e sistemas homogêneos (4) com imidazol.

Tabela 5 Catálise oxidativa do CE nos sistemas heterogêneos (1) e homogêneos (2) para as MnP (A-F).

R.	Catalisador	%Rendimento ^a		% Seletividade ^b	TOF ^c (10 ⁻³ , s ⁻¹)
		C-ol (±1)	C-ona (±1)	C-ol	
A1	MnTPFPP-SBA15APS	68	22	75	2,42
B1	MnP(mono-AS)SBA15APS	40	14	74	1,46
C1	MnP(di-AS)SBA15APS	54	20	73	1,36
D1	MnP(tri-AS)SBA15APS	62	24	72	1,87
E1	MnP(F5) SBA15APS	93	36	72	4,00
F1	MnP(F6)SBA15APS	66	18	78	1,18
A2	MnTPFPPI	42	24	63	3,20
B2	MnP(mono-AS)	32	29	61	2,00
C2	MnP(di-AS)	59	28	68	4,00
D2	MnP(tri-AS)	84	31	73	-
E2	MnP(F5)	126	42	73	4,00
F2	MnP(F6)	84	17	83	-

Condições da reação: MnP/PhIO/CE de 1:40:6163, sob agitação magnética por 24 horas, condições ambientais e quantidades de 1,25x10⁻⁷ mol do catalisador e 5x10⁻⁶ mol PhIO; 100 µL de cicloexano; 400µL de DCE/ACN proporção 1:1 e 1µL de padrão interno. Na ausência de catalisador, não houve evidência de formação de produto.

^a Rendimento para a cicloexanol $C - ol = (n_{C-ol}/n_{PhIO}) * 100$

Rendimento para a cicloexanona $C - ona = (n_{C-ona}/n_{PhIO}) * 100$

^b Seletividade para o cicloexanol $C - ol = n_{C-ol}/(n_{C-ol} + n_{C-ona}) * 100$

^c TOF (s⁻¹) o *turnover frequency*, expressado por $k/[MnP]$, onde k é a constante de velocidade a T = 25 °C. Condições de reação: razão molar MnP/PhIO, 1:40, atmosfera: ar, volume da reação: 500 µL (100 µL cicloexano, 1 µL bromobenzeno como padrão interno, 400 µL de DCE:ACN), monitoramento da reação por 4 horas.

Seguindo o mecanismo de reação biomimética do citocromo P450, e tendo o manganês como íon metálico central no anel porfirínico, manifesta-se um comportamento típico do manganês em perda de seletividade, conforme pode ser observado na **Tabela 5**, com o aparecimento de um segundo produto de oxidação, a cicloexanona. (LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006). A **Figura 40** apresenta o mecanismo de reação das MnPs e rotas prováveis na oxidação do substrato.

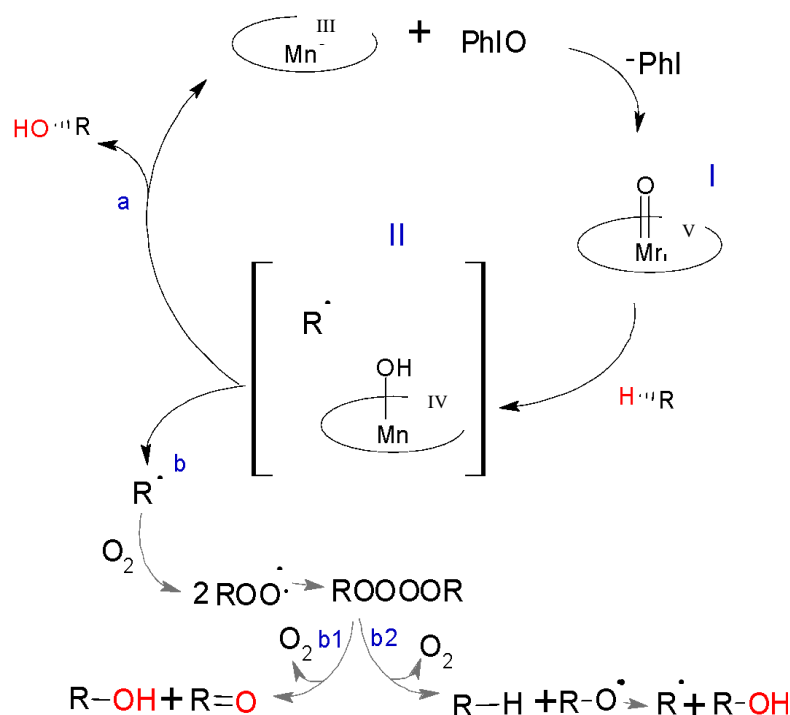


Figura 40 Mecanismo de reação das MnPs na oxidação de alceno para a formação de álcool e cetona. Fonte: adaptação de (FONTECAVE; MANSUY, 1984a; LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006).

Como foi mencionado anteriormente, o aparecimento da cicloexanona, como parte dos produtos de oxidação, é uma característica típica das porfirinas com manganês como metal central. Isto indica a coexistência de duas vias de reação, uma regida por um mecanismo biomimético com formação exclusiva do cicloexanol, rota **a**, e outra via não biomimética regida por processos radicalares, **b1** e **b2**. Na via biomimética, a espécie $Mn^{V}=O$, **Figura 40**, espécie I, abstrai um átomo de hidrogênio do cicloexano, dando origem ao seu respectivo radical cicloexil e a espécie $Mn^{IV}-OH$ na “gaiola do solvente” ou *in cage effect*, (**Figura 40**). Este processo, denominado de recombinação de oxigênio (GROVES; MCCLUSKY, 1976; ORTIZ DE MONTELLANO, 1989), ocorre com a formação do cicloexanol na transferência do $-OH$ para o radical do cicloexil (rota **a**).

A etapa decisiva na reação biomimética do P450, é condicionada pelo já mencionado "cage effect". Este efeito decorre da química de radicais livres, referindo-se à influência das forças intermoleculares do solvente para criar uma *gaiola* contendo espécies reativas. Ali, ocorre duas possibilidades; por um lado, a recombinação das duas espécies e formação de um único produto (*dentro* da "gaiola", *in cage*) ou uma reação em cadeia promovida pelo escape da espécie (*fora* da "gaiola", *cage escape*). A hegemonia de um dos dois caminhos vai depender da velocidade com que um ou outro processo ocorre (DENISOV; DENISOVA; PORKIDOVA, 2004).

No "escape da gaiola" do radical cicloexil, um mecanismo não controlado é acionado; ou seja, processos radicalares que leva ao aparecimento da cicloexanona e consequente diminuição da seletividade. O radical cicloexil escapa da *gaiola* e segue a rota **b1**, com a intervenção do oxigênio molecular (condições aeróbicas) para a formação de cetona e álcool, **Figura 40**, rota **b1** (LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006). Nesta, ocorre a formação do radical alquilperoxi, a dimerização e clivagem do tetróxido, para finalmente formar cetona e álcool, seguindo o mecanismo de Russell, como visto na **Figura 41**.

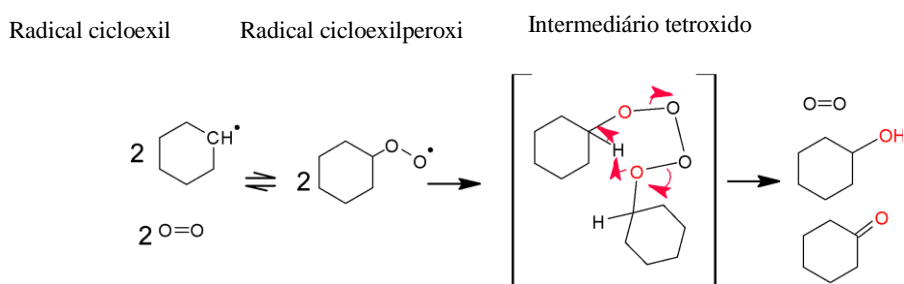
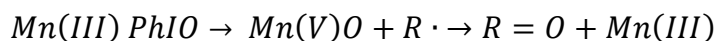


Figura 41 Mecanismo de reação Russell na oxidação do cicloexano, com a intervenção do oxigênio molecular.

Como segunda possibilidade está a rota **b2**, na qual ocorre a produção de álcool via radicalar, **Figura 40**, rota **b2**, com formação do radical alquilperoxi, seguindo também a dimerização e clivagem do tetróxido, que forma a espécie radical alcoxi ($\text{RO}\cdot$) e dá origem ao álcool, ROH .

Não se exclui uma outra possibilidade da reação da espécie $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$ com o radical cicloexil na produção de cetona, como é argumentado pelos autores (FONTECAVE; MANSUY, 1984b; IAMAMOTO; IDEMORI; NAKAGAKI, 1995). Neste caso, é necessário um consumo adicional de PhIO, para a formação de uma segunda espécie de $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$, que resulta na oxidação do cicloexano para a formação da cicloexanona (**Equação 2**).

Equação 2 Reação radicalar na formação de cicloexanona



Os resultados da **Tabela 5** mostram, para sistemas heterogêneos, o efeito do confinamento conferido pelo mesoporo do suporte SBA15APS. É evidente que há um aumento significativo no rendimento e na seletividade para o cicloexanol no sistema confinado de **A1**, MnTPFPPI-SBA15APS (C-ol, rendimento de 68 % e seletividade de 75 %) em relação ao **A2**, MnTPFPPI (C-ol, rendimento de 42 % e seletividade de 63 %). Dessa forma, para o sistema parece estar predominando a rota **a**, processo biomimético, concomitantemente a rota **b1** de acordo como o esperado para as MnPs (LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006; VINHADO, 2005; VINHADO et al., 2001). Um comportamento semelhante foi observado para **B1**, MnP(mono-AS)SBA15APS (C-ol, rendimento de 40 % e seletividade de 74 %), em relação ao **B2**, MnP(mono-AS), (C-ol, rendimento de 32 % e seletividade de 61 %).

A **Tabela 5** relata os resultados da seletividade para o cicloexanol. Em catalisadores heterogêneos, a seletividade foi entre 72%-78%, comum às manganês porfirinas (LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006; VINHADO et al., 2001, 2005); que indica a formação de um segundo produto no sistema reacional, a cicloexanona. Por outro lado, os catalisadores em reações homogêneas apresentaram uma leve queda na seletividade (em relação aos sistemas heterogêneos), como foi o caso de A2, B2 e C2 com 63%, 61%, 68%, respectivamente. Isso indicou um aumento na produção da cicloexanona, justificado pela via **b1**.

Os processos catalíticos são afetados também pela influência dos grupos *meso*-N,N-dimetilamino possivelmente atribuível ao efeito doador de elétrons, destes substituintes na densidade eletrônica do macrociclo da porfirina. Esse substituinte pode facilitar a oxidação do metal manganês central (KADISH; SMITH; GUILARD, 2000b), tendo um papel importante na estabilização da espécie ativa $Mn^V=O$, **Figura 40, espécie I**. Trabalhos de Groves et al. (1984) e Dovidauskas et al. (2000) indicam a alta reatividade da espécie $Mn^V=O$ quando substituintes com grupos doadores estão presentes. Observa-se nos resultados da **Tabela 5** uma tendência crescente no rendimento catalítico do cicloexanol, a medida que aumenta o número de grupos *meso*-N,N-dimetilamino, no sistema *aromático* da tetrafluorofenilporfirina, de acordo com a sequência: **B1** MnP(mono-AS)SBA15APS (C-ol, 40 %) < **C1** MnP(di-AS)SBA15APS (C-ol, 54 %) < **D1** MnP(tri-AS)SBA15APS (C-ol, 62 %). Uma tendência semelhante foi observado

nos sistemas catalíticos homogêneos, seguindo a ordem *crescente* **B2** MnP(mono-AS) (C-ol, 32 %) < **C2** MnP(di-AS) (C-ol, 59 %) < **D2** MnP(tri-AS) (C-ol, 84 %).

Interessante observar o efeito do confinamento na inibição dos processos radicalares no sistema heterogêneo **D1** MnP(tri-AS)SBA15APS (C-ol, 62 %, C-ona 24 %). No sistema D3, o imidazol atua como ferramenta para a confirmação do mecanismo implícito. A ausência de alteração no rendimento do cicloexanol com imidazol, no sistema reacional **D3** (**Tabela 6**), em comparação com a reação **D1**, confirma nestes sistemas o protagonismo do mecanismo biomimético (rota **a**), devido ao efeito do confinamento promovido pelo sistema mesoporoso da SBA 15/APS. Normalmente o imidazol favorece a transferência do oxigênio no processo biomimético, mas o sistema confinado por si só, é responsável pelo processo. Não promovendo o aumento no rendimento de cicloexanol do sistema de reação D3 (Rendimento C-col, 62%’ rendimento C-ona, 21% e seletividade C-ol 74%. **Tabela 6**). Este fato permite inferir e confirmar para D1 o protagonismo desenvolvido pelo material MnP(tri-AS)SBA15APS no mecanismo biomimético. Este resultado pode ser sustentado, se o sistema mesoporoso da SBA15APS o promove com a criação de um ambiente próximo ao esperado no complexo biológico CYP450 (confinamento) como ocorre em outros sistemas sintéticos.

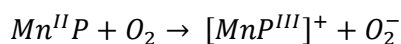
Para o sistema homogêneo **D2** MnP(tri-AS) (C-ol, 84 % , C-ona 31 %, seletividade C-ol 73 %), o rendimento total ultrapassa a quantidade do oxidante PhIO utilizado. Este fato evidencia estar acontecendo, além do efeito positivo do substituinte *meso* N,N-dimetilamino no processo biomimético (**rota a**), processos radicalares **Figura 40**, rota **b1** e **b2**. Se considerássemos apenas a rota b1, se esperaria uma seletividade menor. O alto rendimento de álcool, com seletividade maior (73 %) indica que além da rota b1, ocorre a participação da rota b2. A ocorrência destas rotas pode ser também corroborada pelo teste do imidazol, como será visto no item seguinte (reação D4, **Tabela 6**). Pode-se confirmar que na presença de imidazol é favorecida a rota **a** (biomimética), o rendimento para cicloexanol passa de 84% para 75% e a cicloexanona passa de 31% para 20% (seletividade C-ol 79%). Parece inibir parcialmente o processo radicalar, ou seja, diminuição nos rendimentos de álcool e cetona pela rota **b1**. Parece ocorrer também a inibição parcial da **rota b2**, que pressupõe a diminuição do rendimento do cicloexanol. Contudo, o aumento do rendimento de cicloexanol, resultante do processo biomimético, rota **a**, compensa a queda do cicloexanol provocada pela inibição da rota **b2**.

O confinamento, traz consigo o efeito benéfico para D1 no rendimento total de cicloexanol, pelo qual, D1 não ultrapassou à quantidade de PhIO, enquanto que no sistema em solução, homólogo **D2** o rendimento total foi de 115 %.

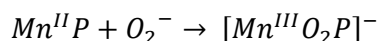
Denominamos de MnP(F5) e MnP(F6) para mistura de porfirinas di-amino e tri-aminosubstituídas. Como vimos anteriormente, o procedimento da síntese para estes catalisadores, consistiram da inserção do manganês e aminossustituição simultânea (seção 4.4 da metodologia), levando a mistura de porfirinas di-amino e tri-aminosubstituídas. (Ver seção 5.4 de caracterização). Para as reações em meio heterogêneo **E1** MnP(F5)SBA15APS (C-ol, 93 % , C-ona 36 % , seletividade C-ol 72 %) e em meio homogêneo **E2** MnP(F5) (C-ol, 126 % , C-ona 42 % , seletividade C-ol 73 %) em solução, observa-se um resultado aparentemente inconsistente, onde é observado que a soma dos produtos de C-ol e C-ona resultam em 129% e 168% para as reações E1 e E2, respectivamente. Valores superiores a 100% revelam a existência de processos radiculares (**Figura 40**, rota **b1** e **b2**). Como foi mencionado anteriormente, Lindsay-Smith e outros (2006) demonstraram a participação do oxigênio molecular em condições de reação aeróbica, seguindo a rota de reação **b1** e **b2** na **Figura 40**. (LINDSAY SMITH; IAMAMOTO; VINHADO, 2006). Da mesma forma que nos sistemas catalíticos anteriores, este argumento é sustentado pelos testes de imidazol descritos no item seguinte.

Como foi observado no espectro de absorção da MnP(F5)SBA15APS, pela técnica de espectroscopia de refletância difusa (ver **Figura 37**) existe também a presença de Mn(II). Dismukes e outros (1987) demonstraram a existência da mistura entre Mn^{II}P e Mn^{III}P. Por sua vez, na forma reduzida, a espécie Mn^{II}P reage com oxigênio para formar [Mn^{III}P]⁺ e a espécie superóxido (O₂⁻), como expresso nas **Equação 3** e **Equação 4**. (DISMUKES; SHEATS; SMEGAL, 1987)

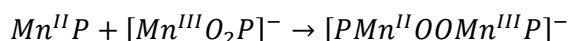
Equação 3



Equação 4



Equação 5



A espécie superóxido reage com uma segunda Mn^{II}P para formar a espécie [PMn^{III}O₂]⁻. O autor propõe, entre outras reações, estas três, possivelmente possibilitam ao catalisador MnP(F5)SBA15APS o desencadeamento de processos radiculares pela rota **b1** e **b2** para a formação do álcool e cetona no sistema heterogêneo **E1**. É possível a continuidade desta série

de reação da $Mn^{II}P$, nas que se propõe além das já mencionadas, a formação das espécies μ -peroxo $[PMn^{II}OOMn^{III}P]^-$ (**Equação 5**) ou espécie μ -oxo dímero $PMn^{II}OMn^{III}P$ (DISMUKES; SHEATS; SMEGAL, 1987), sendo estas últimas mais prováveis de acontecer no sistema reacional homogêneo (**E2**), onde existe maior disponibilidade de contato porfirina- porfirina.

Continuando com as reações da $MnP(F6)$ em meio homogêneo **F2** $MnP(F6)$, (Rendimento, C-ol 84% e seletividade, 83%), o alto rendimento de álcool e alta seletividade pode ser explicado além da rota **a**, pela rota **b1** e **b2** na **Figura 40**. Ou seja, processo radicalar com a formação das espécies radical peroxi que finalmente se converte no álcool e cetona (**b1**) ou álcool (**b2**). Para o sistema heterogêneo **F1**, $MnP(F6)SBA15APS$ (Rendimento, C-ol 66% e seletividade, 78%) é interessante observar o mesmo efeito de confinamento na inibição de processos radicalares que no sistema heterogêneo **D1** $MnP(tri-AS)SBA15APS$, comparado ao homólogo **D2**. Em resumo, nos catalisadores em meio heterogêneo **D1**, **E1** e **F1**, a **SBA15APS** opera criando o ambiente confinado nas manganês porfirinas (**Figura 42**), neste ambiente ocorre a inibição dos processos radicalares. Possivelmente devido à menor disponibilidade de oxigênio molecular na reação, inibindo o processo. A restrição a uma segunda fonte de doador de oxigênio implica na predominância da via biomimética. Sendo esta uma das vantagens dos sistemas com **SBA15APS**.

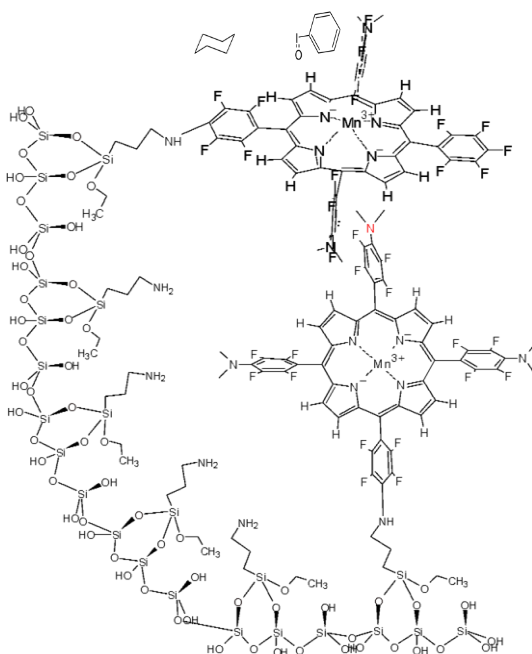


Figura 42. Representação de manganês porfirinas immobilizadas no interior do poro **SBA15APS**. Sistema confinado de catalisadores heterogêneos

Em contraste com a reação de epoxidação, a hidroxilação de hidrocarbonetos saturados (cicloexano), catalisada pelas MnPs, requer implicitamente a ativação da ligação C—H (mais inerte), caso que se manifesta em uma cinética de reação marcadamente lenta. Esse comportamento na velocidade de reação pode ser inferido a partir dos resultados observados da **Tabela 5**, onde são mostrados TOF da ordem de 10^{-3} s^{-1} , paralelamente à epoxidação que foi da ordem de 10^{-2} , mais alta.

É bem sabido o efeito do meio homogêneo na cinética de uma reação, sendo favorecida (velocidade maior), em relação à sua contraparte heterogênea (para um mesmo material). Assim, para as reações em catálise heterogênea os valores do TOF, foram significativamente menores do que para as reações em catálise homogênea. Da mesma forma, suas constantes de velocidade. Esse efeito cinético predominante em catalisadores homogêneos é dado por uma das condições obrigatórias na molecularidade de qualquer reação; a probabilidade de colisão efetiva das espécies, que é alta em uma porfirina com liberdade de movimento em solução, se comparada a uma porfirina covalentemente ligada e confinada em um sistema de mesoporos.

5.8.3. Teste de oxidação catalítica do cicloexano, efeito do ligante axial.

Neste trabalho, foi realizado o teste de hidroxilação do cicloexano, com a participação do imidazol como ligante axial (**Figura 43**). Como explicado anteriormente, o imidazol favorece a formação da espécie intermediária ativa Mn^{VOP} .

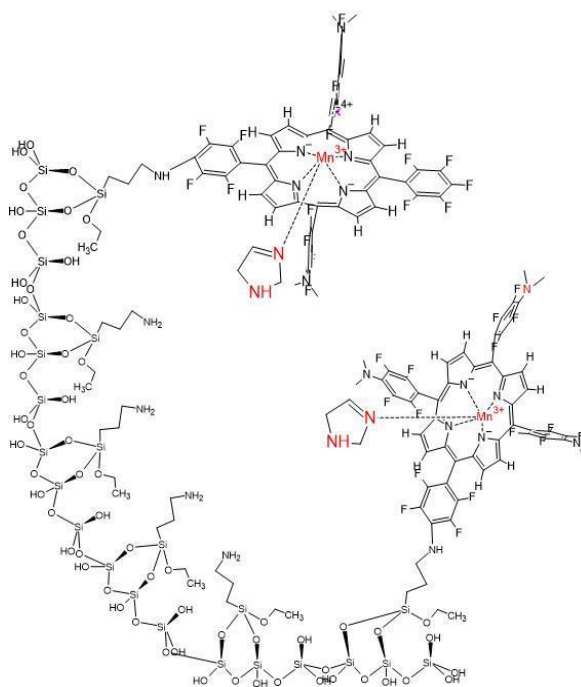


Figura 43 Representação molecular da coordenação MnP-Imidazol dentro do poro SBA15APS.

A **Tabela 6** mostra os resultados catalíticos para os meios de reação com o imidazol (preto) e compara com os resultados catalíticos sem imidazol (cinza). O sistema heterogêneo MnTPFPP-SBA15APS apresentou um rendimento de 68 % (A1) e na presença de imidazol aumentou para 76 % (A3). O aumento também foi observado para os sistemas, MnP(mono-AS)SBA15APS com rendimento C-ol, 40 % sem imidazol (B1) para C-ol, 46 % com imidazol (B3) e MnP(di-AS)SBA15APS com rendimento C-ol, 54 % sem imidazol (C1) para 72 % com imidazol (C3). Com estes resultados, observa-se nos sistemas heterogêneos, o favorecimento da via biomimética (**rota a**) dada pela presença de imidazol; com especial ênfase no sistema **C3**, já que neste sistema houve um aumento no rendimento para cicloexanol, mantendo constante o rendimento de cicloexanona, se comparado a **C1**.

O sistema homogêneo da MnTPFPPCl sem imidazol **A2 (Tabela 5)**, apresentou um rendimento do cicloexanol de 42 % e aumentou para 48 % com imidazol (**A4**); observou-se o mesmo comportamento para o sistema reacional homogêneo MnP(mono-AS), no qual sem imidazol (**B2, Tabela 5**) apresentou rendimento de 32 % passando para 45% com imidazol (**B4**). Por fim, o catalisador MnP(di-AS) teve pouca variação no rendimento catalítico para cicloexanol, passando de 59 % sem imidazol (**A2, Tabela 5**) para 61% com imidazol (**A4**). Nos três catalisadores pode-se dizer que o aumento na porcentagem de cicloexanol, representou o efeito do imidazol na via biomimética pela **rota a**. No sistema homogêneo os rendimentos em cicloexanona, variou pouco, no caso da MnTPFPPCl passando de 24 % sem imidazol (**A2**) para 26% com imidazol (**A4**); no entanto o catalisador MnP(mono-AS) passou de 29 % sem imidazol (**B2**) para 25 % com imidazol (**B4**) e o catalisador MnP(di-AS) passou de 28% sem imidazol (**C2**) para 25% com imidazol (**C4**). A proximidade nos resultados do rendimento para cicloexanona com e sem imidazol, somado ao aumento no rendimento para cicloexanol com imidazol permite inferir, a primazia da **rota biomimética (rota a)**, apesar deste efeito não ser da mesma magnitude dos sistemas heterogêneos. Este comportamento se refletiu nas seletividades quase invariáveis para os sistemas homogêneos.

Comparando os resultados entre sistemas heterogêneos A3, B3 e C3 e sistemas homogêneos A4, B4, C4 é possível observar o maior efeito do imidazol nos rendimentos catalíticos para cicloexanol pela via biomimética (**rota a**) num ambiente confinado, como ocorre na porfirina dentro do mesoporo da SBA15APS. Ou seja, o maior efeito positivo (biomimético) está presente nos catalisadores em sistemas heterogêneos, onde as porfirinas imobilizadas no interior da SBA15/APS somado ao efeito do imidazol, mimetiza com maior fidelidade o sistema

biológico. No sistema biológico CYP450, a porfirina está no interior da parte proteica (conhecido como “pocket”) nas proximidades dos resíduos de aminoácidos.

Tabela 6 Resultados do teste catalítico do cicloexano com MnPs suportados em SBA15APS (catálise heterogênea, A3-F3) e MnPs em solução (catálise homogênea, A4-F4) na ausência e presença de imidazol

Rea*	Catalisador	% Rendimento ^a				% Seletividade ^b		TOF ^c (10 ⁻³ , s ⁻¹)	
		C-ol (±1)		C-ona (±1)		C-ol		Sem	Im
		Sem	Im	Sem	Im	Sem	Im		
A1 A3	MnTPFPP-SBA15APS	68	76	22	26	75	74	2,42	2.00
B1 B3	MnP(mono-AS)SBA15APS	40	46	14	15	74	76	1,46	1.13
C1 C3	MnP(di-AS)SBA15APS	54	72	20	21	73	77	1,36	2.36
D1 D3	MnP(tri-AS)SBA15APS	62	62	24	21	72	74	1,87	1.90
E1 E3	MnP(F5) SBA15APS	93	59	36	22	72	73	4,00	0.39
F1 F3	MnP(F6)SBA15APS	66	-	18	-	78	-	1,18	-
A2 A4	MnTPFPPI	42	48	24	26	63	65	3,20	4.00
B2 B4	MnP(mono-AS)	32	45	29	25	61	64	2,00	2.80
C2 C4	MnP(di-AS)	59	61	28	25	68	69	4,00	4.00
D2 D4	MnP(tri-AS)	84	75	31	20	73	79	12,00	6.60
E2 E4	MnP(F5)	126	-	42	-	73	-	4,00	-
F2 F4	MnP(F6)	84	-	17	-	83	-	-	-

Condições da reação: MnP/PhIO/CE/Im de 1:40:6163:0,5 sob agitação magnética por 24 horas, condições ambientais e quantidades de $1,25 \times 10^{-7}$ mol do catalisador; 5×10^{-6} mol PhIO e $6,25 \times 10^{-8}$ mol Imidazol; 100 μ L de cicloexano; 400 μ L de DCE/ACN proporção 1:1 e 1 μ L de padrão interno. Na ausência de catalisador, não houve evidência de formação de produto.

*Reações sem imidazol e resultados transcritos da **Tabela 5**, para facilitar a comparação em cinza.

^aRendimento para a cicloexanol $C - ol = (n_{C-ol}/n_{PhIO}) \cdot 100$

Rendimento para a cicloexanona $C - ona = (n_{C-ona}/n_{PhIO}) \cdot 100$

^b Seletividade para o cicloexanol $C - ol = n_{C-ol}/(n_{C-ol} + n_{C-ona}) \cdot 100$

^cTOF (s⁻¹) o *turnover frequency*, expressado por $K/[MnP]$, com K como a constante de velocidade a T=25 °C, em condições de reação: razão molar MnP/PhIO/Im, 1:40:0.5, atmosfera: ar, volume de reação: 500 μ L (100 μ L cicloexano, 1 μ L Bromo benzeno como padrão interno, 400 μ L de DCE/ACN), seguimento da reação por 4 horas.

Por sua vez, o sistema reacional heterogêneo com imidazol, **D3** MnP(tri-AS)SBA15APS (Rendimento C-ol, 62%; rendimento C-ona 21% e seletividade C-ol 74%) não manifestou ter algum efeito no rendimento para cicloexanol pela via biomimética, mantendo-se invariável se comparado ao mesmo catalisador na ausência de imidazol, ou seja 62 % para **D1**. No entanto, o sistema homogêneo MnP(tri-AS) apresentou uma queda nos rendimentos de cicloexanol, passando de C-ol 84 % sem imidazol (**D2**), para C-ol 75 % com imidazol (**D4**). Foi observado para o rendimento da cicloexanona de 31 % sem imidazol (**D2**) e diminuindo para 20 % com imidazol (**D4**). A diminuição da cetona e do álcool indicou a inibição do processo radicalar mediado pela **rota b1**. Houve uma diminuição adicional de álcool que corresponde à inibição da **rota b2**, contudo essa diminuição foi compensada pelo efeito do imidazol, que aumenta o rendimento de álcool favorecendo a via biomimética, **rota a**.

No sistema de reação heterogêneo MnP(F5) SBA15APS, pode se observar uma diminuição significativa no rendimento de cicloexanol com imidazol, passando de rendimento C-ol 93 % sem imidazol (**E1**) para C-ol, 59 % com imidazol (**E3**). O rendimento para cicloexanona igualmente apresentou diminuição, passando de 36 % sem imidazol (**E1**) para 22 % com imidazol (**E3**). Com este resultado, pode-se deduzir a possível participação do imidazol na inibição do processo radicalar mediado pela **rota b1** e **b2**.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, os catalisadores foram imobilizados na SBA15APS e foi demonstrado o efeito do confinamento das MnPs nos mesoporos. Os resultados indicaram o favorecimento do processo biomimético na oxidação do cicloexano. Foram obtidos catalisadores com alta eficiência e estabilidade, como foi verificado pelos altos rendimentos e valores do *turnover number* (TON) das reações de oxidação de (Z)-cicloocteno. Os resultados obtidos indicaram a possível relação entre o valor do *loading* e o TON, provavelmente devido a uma distribuição favorável das MnPs quando se tem baixo *loading*.

Os catalisadores obtidos pelo método de síntese 2, MnP(F5)SBA15APS (mistura de porfirinas di- e tri- aminossustituídas) e MnP(F6)SBA15APS (mistura de porfirinas mono- e di-aminossustituídas), foram particularmente estáveis, apresentaram valores de TON superiores se comparados aos demais catalisadores para epoxidação do (Z)-cicloocteno. Apresenta a vantagem de utilizar baixa quantidade de porfirina imobilizada para obter valores elevados de TON.

Os resultados na oxidação do cicloexano indicaram duas vias de reação, a via biomimética e a via radicalar. O efeito favorável da via biomimética foi atribuído ao confinamento da porfirina nos mesoporos da SBA15APS.

Os rendimentos catalíticos de cicloexanol apresentaram em linha geral dependência dos grupos N,N-dimetilamino, observando-se um aumento na sequência MnP(mono-AS)SBA15APS, MnP(di-AS)SBA15APS e MnP(tri-AS)SBA15APS. Os resultados da catálise heterogênea e catálise homogênea, sem e com imidazol indicaram a MnP(di-AS) como o melhor catalisador do ponto de vista biomimético

As oxidações do cicloexano na presença de imidazol como ligante axial nos catalisadores suportados favoreceram a via biomimética devido ao fato de levar a uma maior estabilidade da espécie ativa, $Mn^V(O)P$. O efeito positivo da sinergia existente entre imidazol e sistema confinado (mesoporo da SBA15APS) simula de forma adequada o sistema biológico CYP450.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGARWAL, A.; SINGH, S.; DRAIN, C. M. Nanoaggregates of Mn(III)tetraperfluorophenylporphyrin: A greener approach for allylic oxidation of olefins. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 15, n. 11–12, p. 1258–1264, 2011.
- ALBEN, J. O. et al. Infrared Spectroscopy of Porphyrins. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 206, n. 1, p. 278–295, 1973.
- ARASASINGHAM, R. D.; HE, G. X.; BRUICE, T. C. Mechanism of Manganese Porphyrin-Catalyzed Oxidation of Alkenes. Role of Manganese(IV)-Oxo Species. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 18, p. 7985–7991, 1993.
- ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. [s.l: s.n.].
- BARBOSA, I. A. et al. Metalloporphyrins immobilized in Fe₃O₄@SiO₂ mesoporous submicrospheres: Reusable biomimetic catalysts for hydrocarbon oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 469, p. 296–309, 2016.
- BARQUIST, K.; LARSEN, S. C. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 130, n. 1–3, p. 197–202, 2010.
- BERGAYA, F.; VAN DAMME, H. Stability of metalloporphyrins adsorbed on clays: a comparative study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 3, p. 349–360, 1982.
- BERTINI, I. et al. **Biological inorganic chemistry: structure and reactivity**. [s.l: s.n.]. v. 44
- BOLZON, L. B. et al. Metalloporphyrin-functionalized hexagonal mesoporous silica: Synthesis, structural properties and catalytic activity as cytochrome P450 model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 37–45, 2013.
- BORODKO, Y. et al. Structure sensitivity of vibrational spectra of mesoporous silica SBA-15 and Pt/SBA-15. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 37, p. 17386–17390, 2005.
- BOUCHER, L. J. Manganese Porphyrin Complexes. I. Synthesis and Spectroscopy of Manganese (III) Protoporphyrin IX Dimethyl Ester Halides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 24, p. 6640–6645, 1968.
- BOUCHER, L. J. Manganese Porphyrin Complex. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, p.

289–329, 1972.

CALDWELL, R. A.; CREED, D.; OHTA, H. Manganese(II) Porphyrins. Synthesis, Structures, and Preference for Five-Coordination. **Journal of American Chemical Society**, v. 97:11, p. 3247–3249, 1975.

CALIXTO, J. B. The role of natural products in modern drug discovery. Calixto, J. B. (2019). The role of natural products in modern drug discovery. *Anais Da Academia Brasileira de Ciências*, 91, 1–7. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201920190105>. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 91, p. 1–7, 2019.

CHAUDHARY, V.; SHARMA, S. An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 3, p. 741–749, 2017.

CHEN, J.; WILEY, J. **Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <[http://file.zums.ac.ir/ebook/073-Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials - Synthesis and Structure-Ruren Xu Wenqin .pdf](http://file.zums.ac.ir/ebook/073-Chemistry%20of%20Zeolites%20and%20Related%20Porous%20Materials%20-%20Synthesis%20and%20Structure-Ruren%20Xu%20Wenqin.pdf)>. Acesso em: 3 out. 2018.

CHORGHADE, M. S. et al. Metalloporphyrins as chemical mimics of cytochrome P-450 systems. **Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters**, v. 4, n. 24, p. 2867–2870, 1994.

CIUFFI, K. J. et al. Synthesis of fluorinated metalloporphyrinosilica imprinted with templates through sol-gel process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1–3, p. 100–108, 2000.

CIUFFI, K. J.; IYAMAMOTO, Y. **Estudo de ferroporfirinas fluorossustituídas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos: espécies intermediárias e atividade catalítica**. [s.l.] UNESP, 1993.

COOKE, P. R. et al. Characterisation of iron tetraarylporphyrins co-ordinatively bound to solid supports. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 8, p. 1573–1578, 1995.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advance inorganic chemistry, a comprehensive text**. Toronto, Canada: [s.n.].

DA SILVA, V. S. et al. Effect of imidazole on biomimetic cyclohexane oxidation by first-, second-, and third-generation manganese porphyrins using PhIO and PhI(OAc)₂ as oxidants.

Applied Catalysis A: General, v. 491, p. 17–27, 2015.

DENISOV, E. T.; DENISOVA, T. G.; PORKIDOVA, T. S. **Handbook of Free Radical Initiators**. [s.l: s.n.]. v. 116

DENISOV, I. G. et al. Structure and chemistry of cytochrome P450. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 2253–2277, 2005.

DISMUKES, G. C.; SHEATS, J. E.; SMEGAL, J. A. Mn²⁺/Mn³⁺ and Mn³⁺/Mn⁴⁺ Mixed Valence Binuclear Manganese Complexes of Biological Interest. **Journal of American Chemical Society**, v. 109, n. 11, p. 7202–7203, 1987.

DOLPHIN, D.; TRAYLOR, T. G.; XIE, L. Y. Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations. **Accounts of Chemical Research**, v. 30, n. 6, p. 251–259, 1997.

DOS SANTOS, M. D. et al. Oxidative metabolism of 5-o-caffeoylquinic acid (chlorogenic acid), a bioactive natural product, by metalloporphyrin and rat liver mitochondria. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 26, n. 1, p. 62–70, 2005.

EGAWA, T.; SHIMADA, H.; ISHIMURA, Y. Evidence for Compound I Formation in the Reaction of Cytochrome P450cam with m-Chloroperbenzoic acid. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 201, p. 1464–1469, 1994.

FERRARI, R. A. et al. Uso de agrotóxicos no Brasil e problemas para a saúde pública Pesticide use in Brazil and problems for public health Uso de pesticidas en Brasil y los problemas para la salud pública. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 10, n. 1, p. 101–102, 2014.

FONTECAVE, M.; MANSUY, D. Alkene Epoxidation by Iodosylbenzene Catalysed by Porphyrin and Non-porphyrin Iron Complex: the Importance of the Porphyrin Ligand in Cytochrome P-450 and Heme Model Reactions. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 879, n. Ci, p. 879–881, 1984a.

FONTECAVE, M.; MANSUY, D. Monooxygenase-like oxidations of olefins and alkanes catalyzed by manganese porphyrins : comparison of systems involving either O₂ and ascorbate or iodosylbenzene. **Tetrahedron**, v. 40, n. 21, p. 4297–4311, 1984b.

GALLEGO, A. et al. **Aspectos fundamentales del citocromo P450**. Madrid: ADEMÁS

Cominucación Gráfica, s.l., 2011.

GAO, B.; ZHAO, J.; LI, Y. Catalytic activity of immobilized metalloporphyrins prepared by synchronously synthesizing and immobilizing porphyrins on polymeric microspheres. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 406–416, 2011.

GOMMES, C. J.; PRIETO, G.; DE JONGH, P.E. Small-angle scattering analysis of empty or loaded hierarchical porous materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 3, p. 1488-1506, 2016.

GROVES, J. T.; MCCLUSKY, G. A. Aliphatic hdroxilation via oxigen rebound. Oxygen transfer catalysed by Iron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 2, p. 3, 1976.

GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; MYERS, R. S. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene. **Journal of the american chemical society**, v. 101(4), p. 1032–1033, 1979.

GROVES, J. T.; STERN, M. K. Olefin Epoxidation by Manganese(IV) Porphyrins: Evidence for Two Reaction Pathways. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 12, p. 3812–3814, 1987.

GUENERICH, F. P. Mechanisms of Cytochrome P450-Catalyzed Oxidations. **Physiology & behavior**, v. 176, n. 5, p. 139–148, 2017.

GUNTER, M. J.; TURNER, P. The role of the axial ligand in meso-tetraarylmetalloporphyrin models of the P-450 cytochromes. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 66, n. 1, p. 121–141, 1991.

HAMOUDI, S. et al. Adsorptive Removal of Phosphate and Nitrate Anions from Aqueous Solutions Using Ammonium-Functionalized Mesoporous Silica. p. 8806–8812, 2007.

HERAVI, M. M.; GHAVIDEL, M.; MOHAMMADKHANI, L. Beyond a solvent: Triple roles of dimethylformamide in organic chemistry. **RSC Advances**, v. 8, n. 49, p. 27832–27862, 2018.

HERRMANN, O.; MEHDI, S. H.; CORSINI, A. Heterogeneous metal-insertion: a novel reaction with porphyrins. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 56, n. 8, p. 1084–1087, 1978.

HILL, C. L.; SCHARDT, B. C. Alkane Activation and Functionalization under Mild Conditions

by a Homogeneous Manganese(III) Porphyrin-Iodosylbenzene Oxidizing System. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 20, p. 6374–6375, 1980.

HRYCAY, E. G. et al. Sodium periodate, sodium chlorite, organic hydroperoxides, and H₂O₂ as hydroxylating agents in steroid hydroxylation reactions catalyzed by partially purified cytochrome P-450. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 66, n. 1, p. 209–216, 1975.

IAMAMOTO, Y. et al. Study of the catalytical intermediates of metalloporphyrins supported on imidazole propyl gel. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 117, n. 1–3, p. 259–271, 1997.

IAMAMOTO, Y.; IDEMORI, Y. M.; NAKAGAKI, S. Cationic iron porphyrins as catalyst in comparative oxidation of hydrocarbons: homogeneous and supported on inorganic matrices systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 99, p. 187–193, 1995.

ISHIMIZU, Y. et al. Rate-Limiting Step of Epoxidation Reaction of the Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical Complex: Electron Transfer Coupled Bond Formation Mechanism. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 17687–17698, 2021.

JARONIEC, M.; KRUK, M.; OLIVIER, J.P. Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. **Langmuir**, v. 15, n. 16, p. 5410–5413, 1999.

JIN, L. et al. Computational Studies on the Mechanism and Origin of the Different Regioselectivities of Manganese Porphyrin-Catalyzed C-H Bond Hydroxylation and Amidation of Equilenin Acetate. **Journal of Organic Chemistry**, v. 85, n. 23, p. 14879–14889, 2020.

KADISH, K. M. et al. Syntheses and spectroscopic characterization of (T (p-Me₂N) F₄PP) H₂ and (T (p-Me₂N) F₄PP) M where T (p-Me₂N) F₄PP= the dianion of meso-tetrakis (o, o, m, m-tetrafluoro-p-(dimethylamino) phenyl) porphyrin and M= cobalt (II), copper (II), or nickel (II). **S. journal of america chemical society**, v. 112, p. 8364–8368, 1990.

KADISH, K. M. et al. **The Porphyrin Handbook: Volume 18 / Multiporphyrins, Multiphthalocyanines, and Arrays**. [s.l: s.n.]. v. 11

KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The Porphyrin Handbook. Volume 3. Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry**. First ed. San Diego: Academic

Press, 2000a.

KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **The Porphyrin Handbook. Volume 1. Synthesis and Organic Chemistry.** First ed. San Diego: Academic Press, 2000b.

KADISH, K. M.; SMITH, K. M.; GUILARD, R. **Handbook of Porphyrin Science. With Application to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine. Volume 10. Catalysis and Bio-inspired Systems, Part I.** Edition Fi ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010.

KHODAKOV, A.Y. et al. Characterization of the initial stages of SBA-15 synthesis by in situ time-resolved small-angle X-ray scattering. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 48, p. 22780-22790, 2005.

LAHAYE, D. Design and Synthesis of Mn Porphyrins with Tailored lipophilicity. **Journal of Investigative Dermatology**, v. 135, n. 2, p. 612–615, 2015.

LARKIN, P. J. **Infrared and ramman Spectroscopy, principles and spectral interpretation.** USA: [s.n.]. v. 9

LEEUWEN, P. W. N. M. VAN. **Homogeneous Catalysis, understanding the art.** First edit ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004.

LICHTENBERGER, F.; NASTAINCZYK, W.; ULLRICH, V. Cytochrome P450 as an oxene transferase. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 70, n. 3, p. 939–946, 1976.

LINDSAY SMITH, J. R.; IAMAMOTO, Y.; VINHADO, F. S. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 23–30, 2006.

LOMOVA, T. N. et al. Kinetics and mechanism of decomposition of hydrogen peroxide in the presence of manganese(III) porphyrins. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 80, n. 5, p. 1011–1017, 2010.

MACDONALD, T. L. et al. Mechanisms of hydroxylation by cytochrome P-450: Exchange of iron-oxygen intermediates with water. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 104, n. 2, p. 620–625, 1982.

MANSUY, D.; BATTIONI, P. Cytochrome P450 Model Systems. In: SHELDON, R. A. (Ed.). **. Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations**. Paris, Francia: Marcel Dekker, Inc., 1994. p. 390.

MEUNIER, B. **Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes**. London: Imperial College Press, 1999.

MORSI, R. E.; MOHAMED, R. S. Nanostructured mesoporous silica: Influence of the preparation conditions on the physical-surface properties for efficient organic dye uptake. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 3, 2018.

NAKAGAKI, S. et al. The research on porphyrins and analogues in Brazil: A small review covering catalytic and other applications since the beginning at Universidade de São Paulo in Ribeirão Preto until the joint venture between Brazilian researchers and colleagues from Unive. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 12, p. 2501–2535, 2019.

NAM, W. Cytochrome P450. In: Korea: [s.n.]. p. 27.

ORTIZ DE MONTELLANO, P. R. **Cytochrome P-450. Structure, mechanism, and Biochemistry**. San Francisco, California: [s.n.]. v. 65

PARKER, F. S. **Application of infrared spectroscopy in biochemistry, biology and medicine**. 1st editio ed. New York: [s.n.].

PERRÉE-FAUVET, M. et al. Voltamperometric and Spectroscopic Studies of the Behavior of Manganese(II) and Manganese(III) Porphyrins with Dioxygen and Superoxide. Evidence for the Formation of a Mixed-Valence Dimeric Manganese Porphyrin. **Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 18, p. 3533–3538, 1989.

POLARZ, Sebastian; KUSCHEL, Andreas. Chemistry in confining reaction fields with special emphasis on nanoporous materials. **Chemistry–A European Journal**, v. 14, n. 32, p. 9816–9829, 2008.

POŁTOWICZ, J. et al. Oxidation of cyclooctane over Mn(TMPyP) porphyrin-exchanged Al,Si-mesoporous molecular sieves of MCM-41 and SBA-15 type. **Catalysis Today**, v. 114, n. 2–3, p. 287–292, 2006.

RITTLE, J.; GREEN, M. T. Cytochrome P450 Compound I: Capture, Ch. **Science**, v. 330, n. 6006, p. 933–937, 2010.

ROSA, I. L. V. et al. Biomimetical catalytic activity of iron(III) porphyrins encapsulated in the zeolite X. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 160, n. 2, p. 199–208, 2000.

SACCO, H. C. **Atividade catalítica de manganesoporfirinas em sistemas homogêneos e heterogêneos**. [s.l.] Universidade estadual Paulista “Júlio de mesquita Filho”, 1999.

SACCO, H. C.; IAMAMOTO, Y.; LINDSAY SMITH, J. R. Alkene epoxidation with iodosylbenzene catalysed by polyionic manganese porphyrins electrostatically bound to counter-charged supports. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 2, p. 181–190, 2001.

ŞEN, P. et al. Fluorescence and FTIR spectra analysis of trans-A2B2-substituted di- and tetraphenyl porphyrins. **Materials**, v. 3, n. 8, p. 4446–4475, 2010.

SINGER, A.; SINGER, H.; O. SIGEL, R. K. **The Ubicuitous Roles of Cytochrome P450 Proteins**. Zurich: **John Wiley and Sons, Ltd**, 2007.

SING, KENNETH SW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SKROBOT, F. C. et al. Asymmetric cationic methyl pyridyl and pentafluorophenyl porphyrin encapsulated in zeolites: A cytochrome P-450 model. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, n. 1–2, p. 86–92, 2005.

STUART, Barbara H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2004.

TRAYLOR, T. G.; IAMAMOTO, Y.; NAKANO, T. Mechanisms of Hemia-Catalyzed Oxidations: Rearrangements during the Epoxidation of trans-Cyclooctene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 12, p. 3529–3531, 1986.

VINHADO, F. S. et al. Cationic manganese(III) porphyrins bound to a novel bis-functionalised silica as catalysts for hydrocarbons oxygenation by iodosylbenzene and hydrogen peroxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 174, n. 1–2, p. 279–288, 2001.

VINHADO, F. S. et al. Novel Mn(III)chlorins as versatile catalysts for oxyfunctionalisation of hydrocarbons under homogeneous conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1–2, p. 138–143, 2005.

VINHADO, F. S. **Modelos químicos do citocromo P-450: oxigenação de ligações CH de alcanos catalisadas por metaloporfirinas sintéticas**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2005.

WADE, L. G. **QUIMICA ORGANICA, Volumen 2**. Septima Ed ed. Naucalpan de Juarez: Pearson Educacion de Mexico, 2012.

WALL, L. A. et al. Reactions of polyfluorobenzenes with nucleophilic reagents. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 67A, n. 5, p. 481, 1963.

WANG, W. et al. Removal of gas phase dimethylamine and N,N-dimethylformamide using non-thermal plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 184–191, 2016.

WYPYCH, F. et al. Immobilization of iron(III) porphyrins on exfoliated MgAl layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 2, p. 431–437, 2005.

YUAN, P. et al. Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with Y - Aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Physics and Chemistry**, v. 112, p. 15742–15751, 2008.

ZANARDI, FABRÍCIO B.; IAMAMOTO, Y. “ **Manganêsporfirina imobilizada em compósito magnético Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41 : catalisador biomimético**. [s.l.] University of São Paulo, 2015.

ZANARDI, F. B. et al. Manganese porphyrin functionalized on Fe₃O₄@nSiO₂@MCM-41 magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, n. June, p. 161–171, 2016.

ZANATTA, L. D. **Síntese e Caracterização de Metaloporfirinas Imobilizadas em SBA-15 como Catalisadores Biomiméticos na Oxidação de Hidrocarbonetos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.

ZANATTA, L. D. et al. Metalloporphyrins in Drug and Pesticide Catalysis as Powerful Tool to Elucidate Biotransformation Mechanisms. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 5, 2016.

ZANATTA, L. D. **Metaloporfirinas imobilizadas em sílicas mesoporosas como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas-triazinas : efeitos de adsorção e difusão** Lucas Dimarô Zanatta Departamento de Química Metaloporfirinas imobilizadas em sílica. [s.l.] Universidade de Sao Paulo, 2018.

ZHAO, D. et al. Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, n. 5, p. 6024–6036, 1998.

ZHAO, Xiu S.; LU, G. Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 9, p. 1556-1561, 1998.

ZHOLOBENKO, V. L. et al. Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 142, n. 1–2, p. 67–74, 2008.

ZUCCA, P. et al. Immobilized lignin peroxidase-like metalloporphyrins as reusable catalysts in oxidative bleaching of industrial dyes. **Molecules**, v. 21, n. 7, p. 1–40, 2016.

ZUKAL, A.; SIKLOVA, H.; CEJKA, J. Grafting of alumina on SBA-15: effect of surface roughness. **Langmuir**, v. 24, n. 17, p. 9837-9842, 2008.

ANEXOS

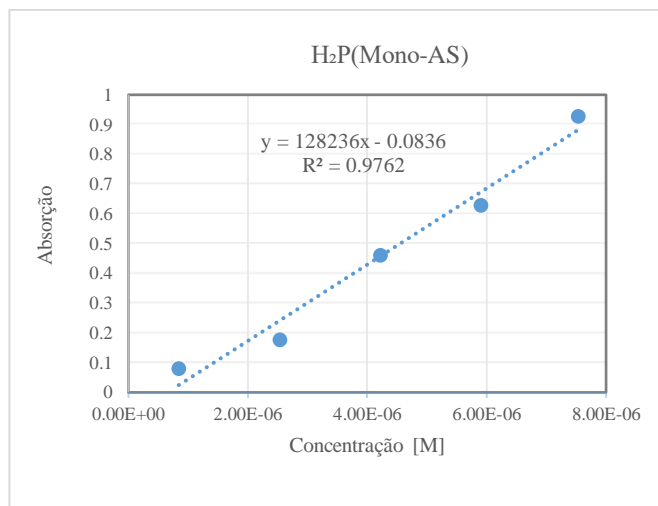
ANEXO I.1: Curvas de calibração para cálculo da absorptividade molar das porfirinas base livre F2 (mono-AS), F3(di-AS) e F4 (tri-AS).

Figura 44A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da (mono-AS) porfirina base livre.

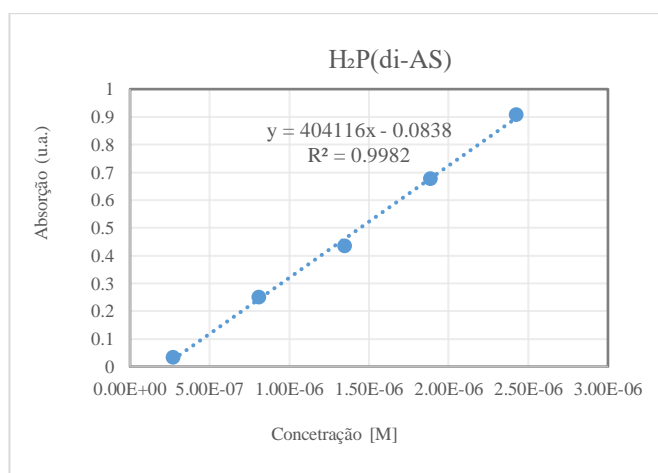


Figura 45A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da (di-AS) porfirina base livre

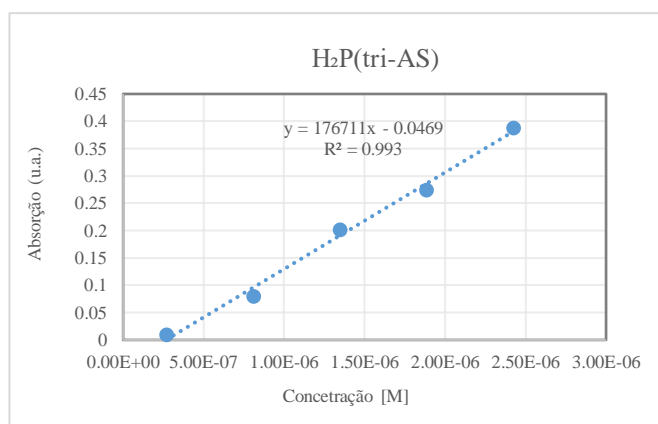


Figura 46A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da (tri-AS) porfirina base livre

ANEXO I.2. Curvas de calibração para cálculo da absortividade molar das manganês porfirinas MnTPFPFPPCl, MnP(mono-AS), MnP(di-AS), MnP(tri-AS) e MnP(F5).

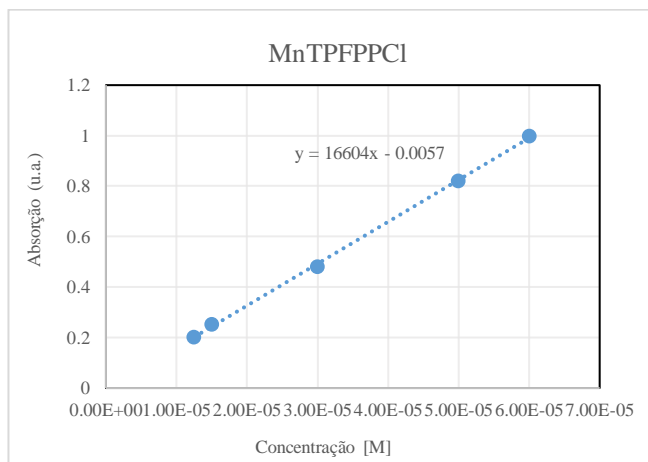


Figura 47A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da 5,10,15,20-tetraquis (pentafluorofenil) porfirina manganês.

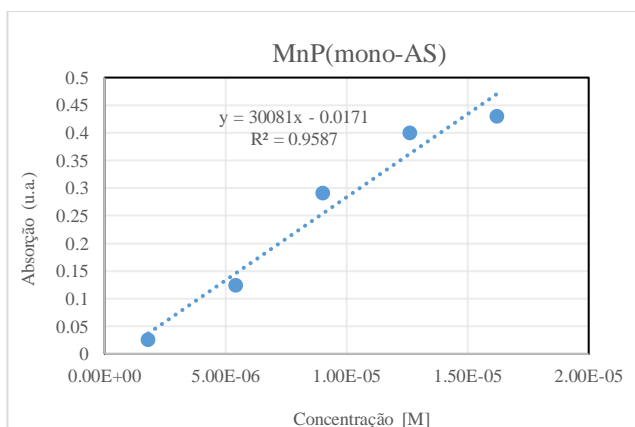


Figura 48A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(mono-AS) porfirina.

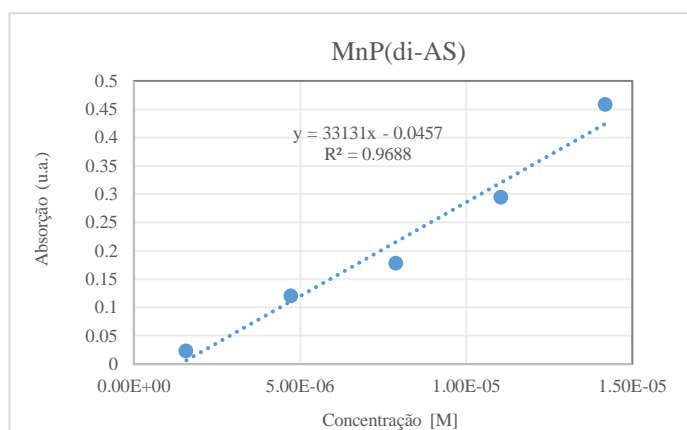


Figura 49A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(di-AS) porfirina.

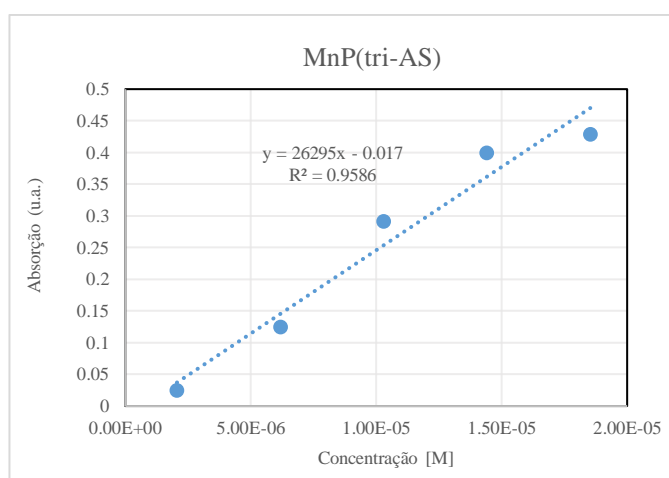


Figura 50A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(tri-AS) porfirina.

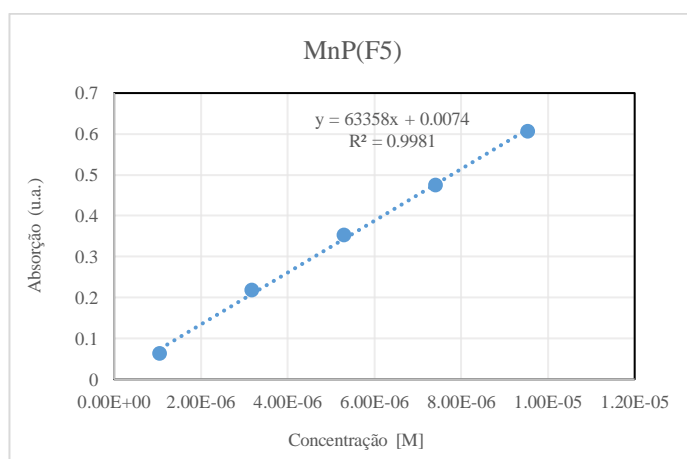


Figura 51A. Curva de calibração pela espectroscopia UV-Vis da MnP(tri-AS) porfirina

ANEXO II. Dedução da formula para o cálculo da constante de velocidade k , necessário na determinação do TOF.

As reações nas condições determinadas experimentalmente foram consideradas como reações de ordem zero, sendo assim:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k[P]^0$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k$$

$$\int d[P] = \int k dt$$

$$\int_0^f d[P] = k \int_0^t dt$$

$$[P]_f - [P]_0 = k(t - t_0)$$

Considerando a concentração dos produtos zero $[P]_0=0$ ao tempo $t=0$, a equação resulta.

$$[P] = kt$$

Onde k é a constante de velocidade para uma reação de ordem zero, e unidades de $mol/dm^3.s$.

Considerando apenas os primeiros dados obtidos no seguimento da reação com o tempo, na faixa que antecede a saturação dos produtos, foi representada nas gráficas a concentração dos produtos frente ao tempo, $[P]$ vs t , o que conduz a uma equação lineal. O comportamento da gráfica é do tipo $y= mx+b$, cuja inclinação m é o valor da constante de velocidade.

ANEXO III. Detalhes experimentais dos testes catalíticos para o cálculo das constantes de velocidade.

ANEXO III.1: Teses catalíticos na oxidação de (Z)-cicloocteno

Foram consideradas as proporções MnP/PhIO 1:100, seguindo o avanço da reação com o tempo por uma hora a cada 10 minutos. O substrato (Z)-cicloocteno definiu-se como reagente em excesso.

Tabela 7A. Constantes de velocidade das reações de epoxidação de (Z)-cicloocteno para catalises heterogênea.

Catalisador	R ² da Equação	k (mol/dm ³ s)
MnTPFPCCI-SBA15APS	0,98	1x10 ⁻⁵
MnP(mono-AS)SBA15APS	0,99	1x10 ⁻⁵
MnP(di-AS)SBA15APS	0,93	2x10 ⁻⁵
MnP(tri-AS)SBA15APS	0,99	2x10 ⁻⁵
MnP(F5AS)SBA15APS	0,99	2x10 ⁻⁵
MnP(F6AS)SBA15APS	0,99	6x10 ⁻⁶

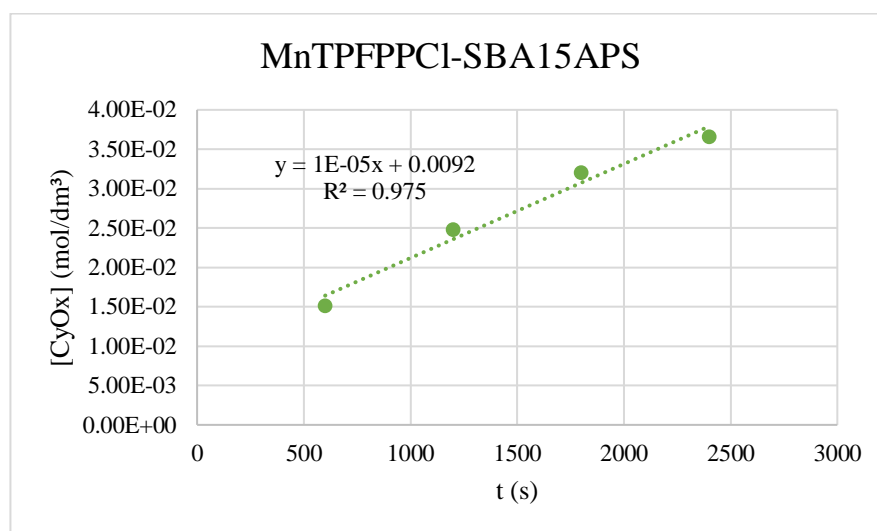


Figura 52A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnTPFPCCI-SBA15APS.

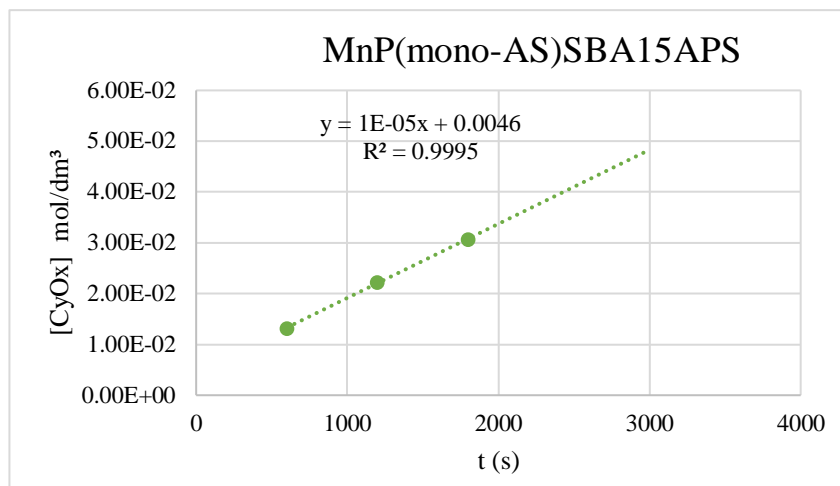


Figura 53A. Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(mono-AS)SBA15APS.

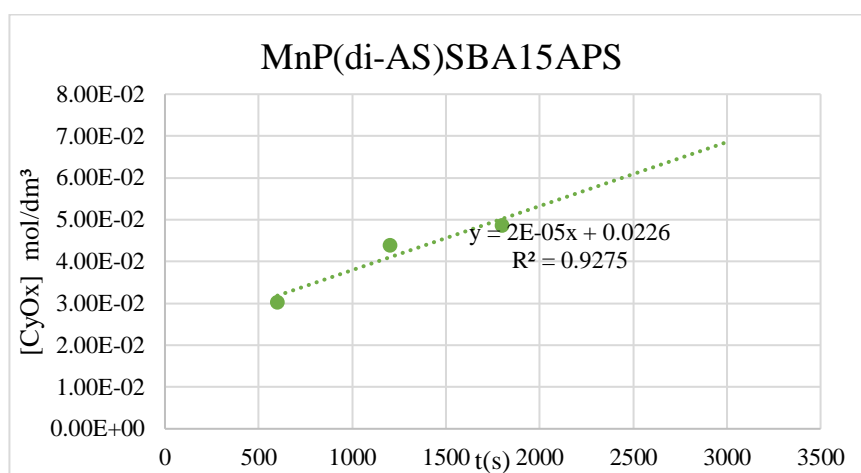


Figura 54A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(di-AS)SBA15APS.

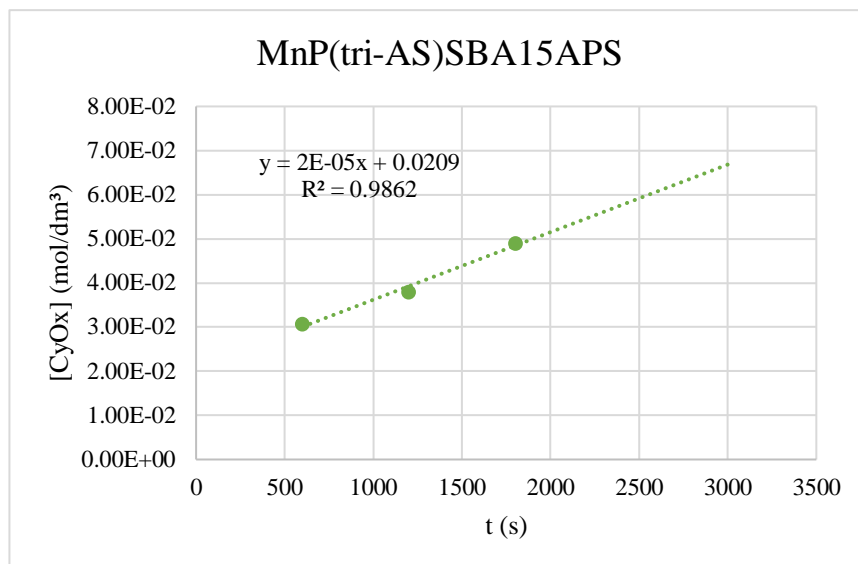


Figura 55A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(tri-AS)SBA15APS.

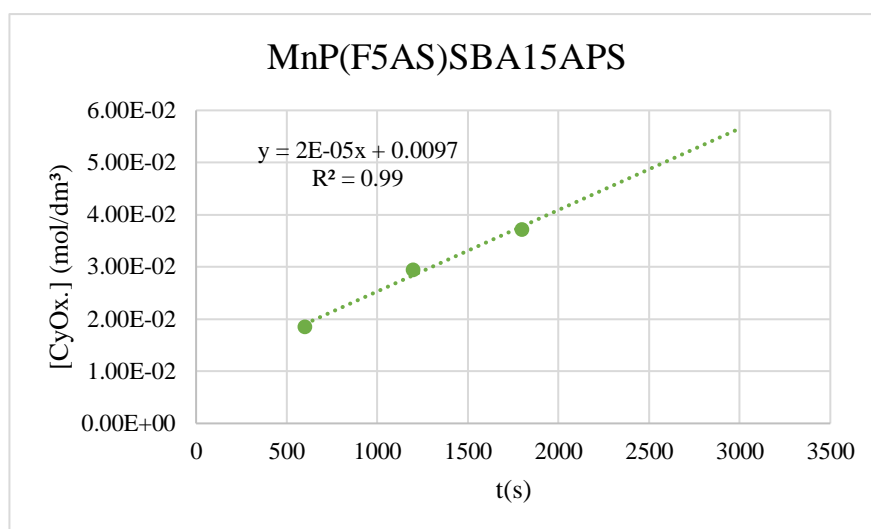


Figura 56A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(F5AS)SBA15APS

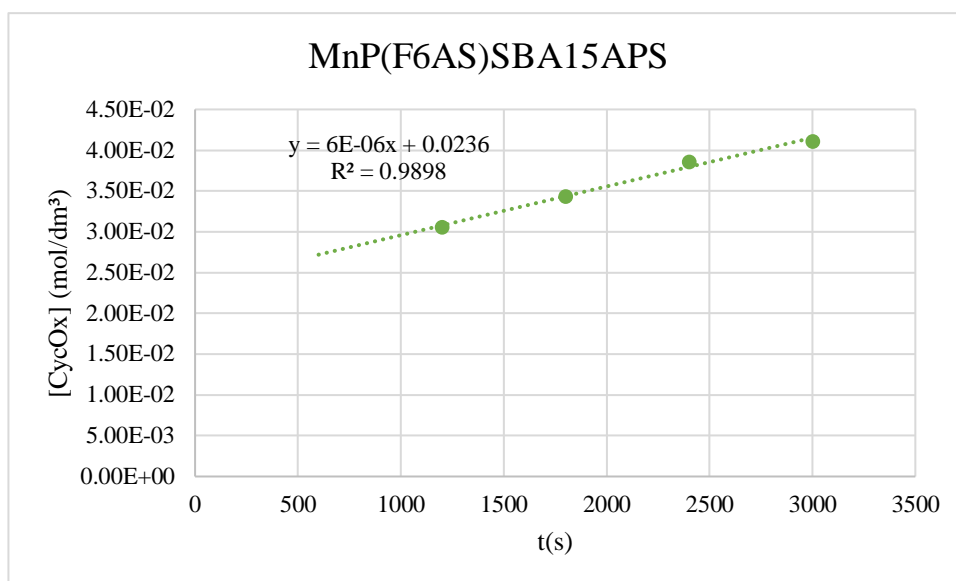


Figura 57A Monitoramento da reação de epoxidação com o tempo para MnP(F5AS)SBA15APS.

ANEXO III.2: Testes catalíticos na oxidação de cicloexano.

III.2.1. Sistemas catalíticos heterogêneos.

Tabela 8A Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano para catalises heterogênea.

Catalisador	R ² da Equação	<i>k</i> (mol/dm ³ s)
MnTPFPPCI-SBA15APS	0,92	6x10 ⁻⁷
MnP(mono-AS)SBA15APS	0,99	4x10 ⁻⁷
MnP(di-AS)SBA15APS	0,86	4x10 ⁻⁷
MnP(tri-AS)SBA15APS	0,84	5x10 ⁻⁷
MnP(F5AS)SBA15APS	0,91	1x10 ⁻⁶
MnP(F6AS)SBA15APS	0,95	3x10 ⁻⁷

III.2.2. Sistemas catalíticos homogêneos.

Tabela 9A Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano para catalises homogênea.

Catalisador	R ² da Equação	<i>k</i> (mol/dm ³ s)
MnTPFPPCI	0,63	8x10 ⁻⁷
MnP(mono-AS)	0,79	5x10 ⁻⁷
MnP(di-AS)		1x10 ⁻⁶
MnP(tri-AS)	0,85	3x10 ⁻⁶
MnP(F5AS)	0,99	1x10 ⁻⁶

ANEXO III.3. Testes catalíticos na oxidação de cicloexano com imidazol.

III.3.1. Sistemas catalíticos heterogêneos.

Tabela 10A. Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano e co-catalisador imidazol para sistemas de reação heterogênea.

Catalisador	R ² da Equação	<i>k</i> (mol/dm ³ s)
MnTPFPPI-SBA15APS	0,89	5x10 ⁻⁷
MnP(mono-AS)SBA15APS	0,85	3x10 ⁻⁷
MnP(di-AS)SBA15APS	0,86	7x10 ⁻⁷
MnP(tri-AS)SBA15APS	1,00	5x10 ⁻⁷
MnP(F5AS)SBA15APS	0,85	1x10 ⁻⁷
MnP(F6AS)SBA15APS	0,99	6x10 ⁻⁸

III.3.2. Sistemas catalíticos homogêneos.

Tabela 11A. Constantes de velocidade das reações de oxidação de cicloexano e co-catalisador imidazol para sistemas de reação homogênea.

Catalisador	R ² da Equação	<i>k</i> (mol/dm ³ s)
MnTPFPPI	0,99	1x10 ⁻⁶
MnP(mono-AS)	0,75	7x10 ⁻⁷
MnP(di-AS)	0,72	1x10 ⁻⁶
MnP(tri-AS)	0,67	2x10 ⁻⁶

ANEXO IV. Dados de caracterização da SBA15 e SBA15APS, transcritos da tese: DIMARÔ ZANATTA, L. Metaloporfirinas imobilizadas em sílicas mesoporosas como catalisadores biomiméticos na oxidação de hidrocarbonetos e herbicidas-triazinas: efeitos de adsorção e difusão, 2018. Defesa (doutorado). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2023. pag. 26-30.

I.3.2.5- Isotermas de adsorção/dessorção de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de SBA-15, APSBA e APSBA-TMS (Figura 6) exibiram o comportamento típico de materiais mesoporosos ordenados (ZANATTA, 2014). De acordo com as recomendações da IUPAC, essas isotermas são classificadas como tipo IV e são típicas de mesoporos com secções transversais uniformes, nas quais há formação de multicamadas do adsorvente devido ao fenômeno de condensação capilar, resultando nos *loops* de histerese de tipo H1 (SING, KENNETH SW, 1985).

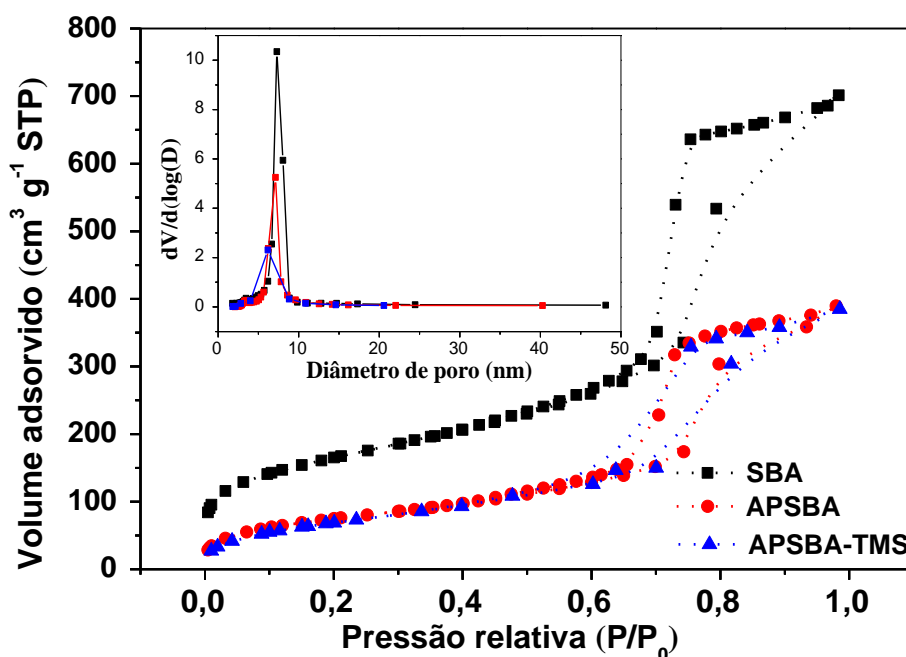


Figura 6. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das matrizes SBA-15, APSBA e APSBA-TMS. Fonte: Próprio autor. (POLARZ, S.; KUSCHEL, A., 2008; ZANATTA, 2014)

Os parâmetros texturais (S_T , S_{Tx} e S_{Fr}), foram calculados pelo método α_s -plot. A mesoporosidade textural (S_{Tx}) está relacionada à soma da superfície de macroporos, mesoporos secundários (desorganizados) e porosidade intrapartículas, enquanto que a

mesoporosidade dita de *framework* (S_{FR}) está relacionada à área dos mesoporos, primários (organizados), que são originados pelos moldes de agregados micelares. Por consequência a área total (S_T) é a soma de S_{TX} , S_{FR} e a área de microporos, que neste caso não foram determinadas.

A Tabela 1 sumariza os parâmetros de textura obtidos para SBA-15, APSBA e APSBA-TMS, nos quais foram aplicadas as abordagens α_s -plot, BET e BJH aos dados de adsorção/dessorção N_2 . A área superficial total (S_T) do SBA-15, determinada pelo método α_s -plot foi de $556 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os valores de S_{BET} variaram de 586 a $261 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que os valores de S_{BET} e S_T diferiram em menos de 1,5%. Com a progressiva modificação da superfície da SBA-15 não se observa uma progressiva diminuição da S_T , mas um aumento da S_T e S_{FR} no APSBA-TMS ($324 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $204 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) em comparação à S_T do APSBA ($308 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Isso provavelmente ocorre como consequência do aumento de rugosidade superficial (ZUKAL, A.; SIKLOVA, H.; CEJKA, J. 2008). Como consequência o mesmo foi observado com relação aos volumes de poros do *framework* (V_{FR}), que diminuiu de $0,57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ na SBA-15 para $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no APSBA e $0,39 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no APSBA-TMS.

Por outro lado, as S_{TX} diminuem após as modificações na SBA-15 ($304 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em APSBA e APSBA-TMS, respectivamente, indicando o progressivo preenchimento da área externa. De fato, o mesmo comportamento foi observado para o volume total de poros (V_T) e o volume de poros texturais (V_{TX}), que também diminuíram de 1,05 e $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ na SBA-15, de 0,60 para $0,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ no APSBA e 0,59 para $0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ em APSBA-TMS, respectivamente.

Além disso, o SBA-15, o APSBA e o APSBA-TMS exibiram uma estreita faixa de distribuição de diâmetro de poros, calculadas pelo método BJH, que varia 4 a 9 nm. O diâmetro médio dos poros diminuiu ligeiramente ao passar de SBA-15 para APSBA (em 0,26 nm) e depois para APSBA-TMS (em 0,74 nm) como resultado de duas etapas de organofuncionalização. A formação da fase organosilica ocorreu em grande parte na superfície interna da SBA-15, reduzindo a área de superfície específica e os tamanhos de poros dos sólidos. Zhao *et al.* relataram uma diminuição de 0,65 nm no diâmetro dos poros da MCM-41 após a modificação da superfície com os grupos TMS (ZHAO, X.S.; LU, G. Q. 1998).

Tabela 1 Parâmetros texturais obtidos das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e medidas de SAXS para SBA-15, APSBA e APSBA-TMS

Material	d ₁₀₀ ^a (nm)	a ₀ ^a (nm)	S _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	S _T ^c (m ² g ⁻¹)	S _{Tx} ^c (m ² g ⁻¹)	S _{Fr} ^c (m ² g ⁻¹)	V _T ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{Fr} ^c (cm ³ g ⁻¹)	V _{Tx} ^c (cm ³ g ⁻¹)	Dp ^d (nm)	Ep ^e (nm)
SBA-15	10,6	12,2	586	556	304	252	1,05	0,57	0,45	7,3	4,9
APSBA	10,6	12,2	274	308	190	118	0,60	0,31	0,29	7,0	5,2
APSBA-TMS	10,2	11,8	261	324	120	204	0,59	0,39	0,20	6,3	5,5

^a Os parâmetros da cela foram obtidos pelas medidas SAXS de SBA-15, APSBA e APSBA-TMS e calculados através da equação: $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$ e $d_{100} = 2\pi/q_{100}$.

^b Área de superfície S_{BET}: valores da área superficial específica obtida a partir da equação BET.

^c Dados obtidos a partir da análise matemática de isoterma de adsorção-dessorção de N₂ por meio de método comparativo a_s-plot, usando a sílica LiChrospher Si-1000 (S_{BET} = 25 m²/g) como padrão (JARONIEC, M.; KRUK, M.; OLIVIER, J. P., 1999). A área superficial total (S_T) foi corrigida em P/P₀ = 0,40. A área de superfície textural (S_{Tx}) foi determinada em ~P/P₀ = 0,70, enquanto a área de estrutura ordenada (S_{Fr}) foi determinada a partir da diferença entre S_T e S_{Tx}. O volume de poro total dos mesopores (V_T) foi obtido em P/P₀ = 0,98, e o volume da estrutura (V_{Fr}) foi determinado em P/P₀ = 0,70. O volume de poro textural (V_{Tx}) foi determinado a partir da diferença entre V_T e V_{Fr}.

^d O diâmetro de poro (Dp) foi determinado como o valor máximo da distribuição dos mesoporos pelo método BJH

^e A espessura da parede (Ep) foi calculada como a diferença entre a₀ e o diâmetro de poro, $E_p = a_0 - D_p$.

I.3.2.6- Espalhamento de raios X a baixo ângulo

Os padrões de SAXS forneceram informações sobre as mesoestruturas organizadas em escala nanométrica. (GOMMES, C.J.; PRIETO, G.; DE JONGH, P.E. 2016; KHODAKOV, A.Y. et al. 2005.). Os parâmetros de espaçamento do plano mais intenso (d_{100}) e da cela unitária (a_0) foram calculados para os materiais brancos SBA-15, APSBA e APSBA-TMS, usando as equações $d_{100} = 2\pi/q_{100}$ e $a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$. Os resultados indicaram que a primeira etapa de modificação com grupos aminopropil não alterou os parâmetros d_{100} e a_0 , entretanto a segunda etapa de modificação altera ligeiramente os parâmetros de 10,6 nm para 10,2 nm (d_{100}) e 12,2 nm para 11,8 nm (a_0), em concordância com as observações das propriedades texturais já discutidas (Tabela 1). As curvas de SAXS registradas para os catalisadores FeP-APSBA (Figura 7 (a)) e FeP-APSBA-TMS (Figura 7 (b)) exibiram três picos, q_{100} , q_{110} e q_{200} , que podem ser indexados como os planos de difração (100) (110) e (200), para os quais a razão da posição relativa dos picos (q_{100}/q_{100} , q_{110}/q_{100} e q_{200}/q_{100}) obedeceu à relação 1: $\sqrt{3}$:2, típica da simetria hexagonal de poros p6mm.¹⁹ Estas análises demonstraram que a organização hexagonal mesoporosa da SBA-15 foi preservada após modificações pelo método pós-síntese.

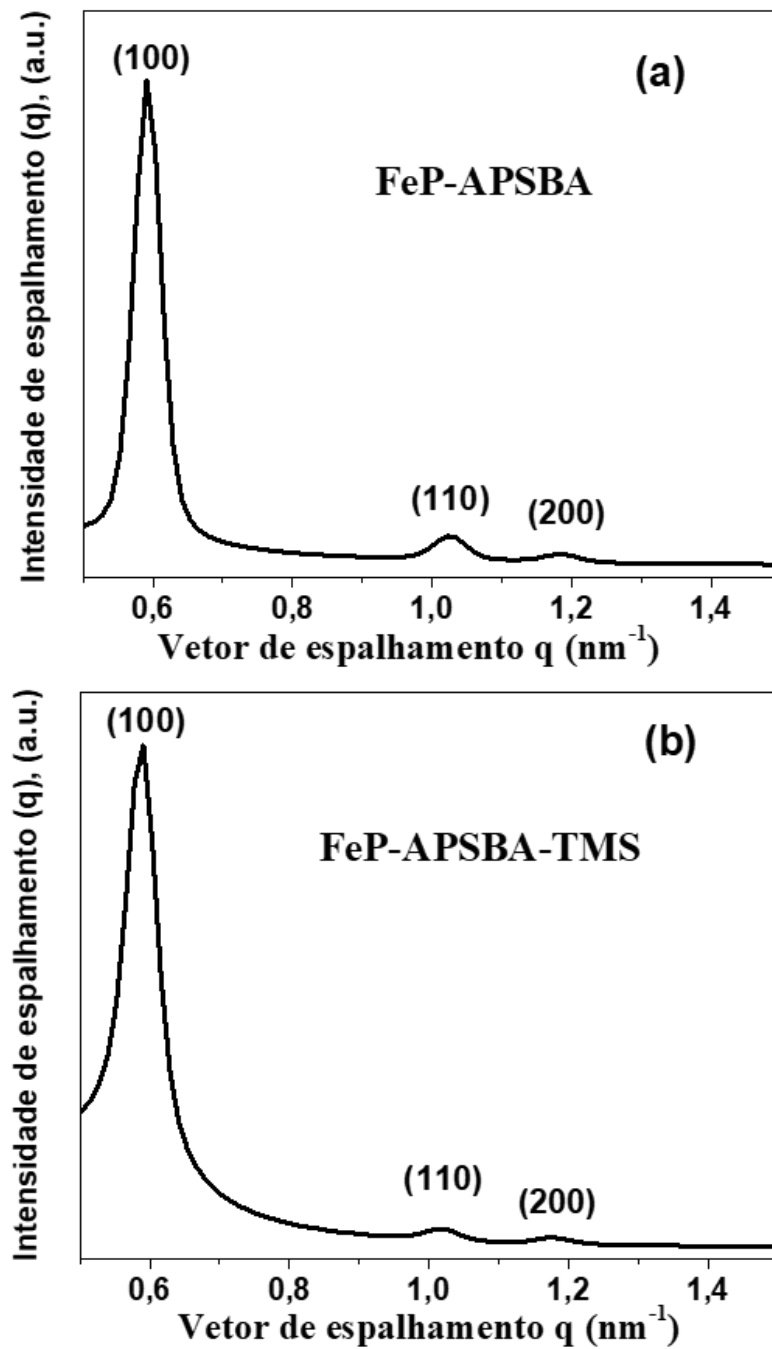


Figura 7. Padrão de SAXS dos catalisadores (a) FeP-APSBA (b) e FeP-APSBA-TMS. Fonte: Próprio autor. Zanatta et al. 2016.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS DA TESE TRANSCRITA.

GOMMES, C. J.; PRIETO, G.; DE JONGH, P.E. Small-angle scattering analysis of empty or loaded hierarchical porous materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 3, p. 1488-1506, 2016

JARONIEC, M.; KRUK, M.; OLIVIER, J.P. Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. **Langmuir**, v. 15, n. 16, p. 5410-5413, 1999.

POLARZ, Sebastian; KUSCHEL, Andreas. Chemistry in confining reaction fields with special emphasis on nanoporous materials. **Chemistry–A European Journal**, v. 14, n. 32, p. 9816-9829, 2008.

SING, KENNETH SW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

ZANATTA, L. D. **Síntese e Caracterização de Metaloporfirinas Imobilizadas em SBA-15 como Catalisadores Biomiméticos na Oxidação de Hidrocarbonetos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2014.

ZANATTA, L. D. et al. Metalloporphyrins in Drug and Pesticide Catalysis as Powerful Tool to Elucidate Biotransformation Mechanisms. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 5, 2016

ZHAO, Xiu S.; LU, G. Q. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 9, p. 1556-1561, 1998.

ZUKAL, A.; SIKLOVA, H.; CEJKA, J. Grafting of alumina on SBA-15: effect of surface roughness. **Langmuir**, v. 24, n. 17, p. 9837-9842, 2008.