

ADELIR A. SACZK

**IMOBILIZAÇÃO DE FERROTETRACARBOXIFENIL PORFIRINA
EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA.
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná para a obtenção do grau de Mestre em Química - Área de Concentração Química Inorgânica.

Orientadora:

Prof.^ª Dr.^ª Shirley Nakagaki - UFPR

Co-orientadora:

Prof.^ª Dr.^ª Sueli Maria Drechsel - UFPR

Colaboradora:

Prof.^ª Dr.^ª Creusa M. Macedo Costa - UEM

CURITIBA

2000

TERMO DE APROVAÇÃO

**IMOBILIZAÇÃO DE FERROTETRACARBOXIFENIL PORFIRINA EM SILICA
GEL FUNCIONALIZADA. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE
CATALÍTICA**

por

ADELIR APARECIDA SACZK

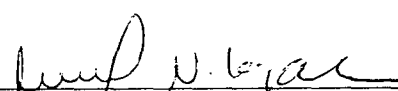
Dissertação aprovada como requisito

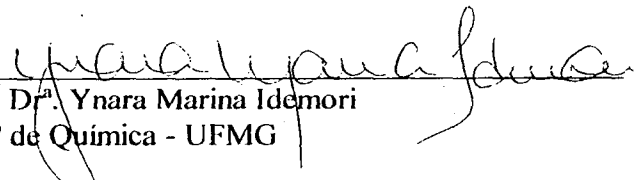
parcial para obtenção do grau de

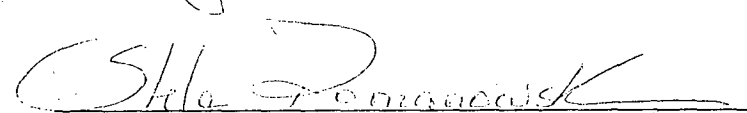
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Shirley Nakagaki
Deptº de Química - UFPR


Prof. Dr. Ynara Marina Idemori
Deptº de Química - UFMG


Prof. Dr. Stela Maris de M. Romanowski
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 08 de dezembro de 2000.

Dedico este trabalho

Aos meus pais

Romano e Carmem

Agradeço a vocês que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade. Obrigado pelo carinho, dedicação incentivo e sobretudo, obrigado pela lição de amor que me ensinaram durante toda a minha vida.

Aos meus irmãos

Aderlize, Rodrigo e em especial a Adriane pelo incentivo, amizade e companheirismo.

Aos meus queridos sobrinhos

Rafael, André e Helouise (a caminho) pelos momentos felizes que vocês me proporcionam.

AGRADECIMENTOS

A PESSOA MAIS IMPORTANTE

A história aconteceu num país longínquo, muitos séculos atrás.

Pressentindo o seu fim, o rei chamou seus súditos e pediu que respondessem três perguntas fundamentais. Seria premiado com fortunas e honras, quem melhor respondesse. As perguntas eram:

- 1) Qual é o lugar mais importante do mundo?
- 2) Qual é a tarefa mais importante do mundo?
- 3) Quem é a pessoa mais importante do mundo?

Sábios e ignorantes, ricos e pobres, crianças, jovens e adultos desfilaram diante do rei, respondendo as três perguntas. Para desconsolo do rei, nenhuma resposta o satisfez.

Restava ouvir um único homem em todo o território real. Ele guardara silêncio e distância, porque não lhe interessavam honras nem fortunas. Era um ancião com fama de sábio.

Emissários do rei foram enviados a ele para colher sua opinião. Do alto da sua sabedoria, o velho falou:

- 1) O LUGAR mais importante do mundo é aquele onde você está.
- 2) A TAREFA mais importante do mundo não é aquela que você deseja executar, mas aquela que você deve fazer.
- 3) A PESSOA mais importante do mundo é aquela que precisa de você, porque é ela que lhe dá ocasião de exercitar a mais bela das virtudes: A CARIDADE.

O rei, feliz e agradecido, bateu palmas. Encontrara, afinal, um sentido para vida, uma razão de ser para seus dias.

(Autor desconhecido)

Algumas pessoas foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, sem elas tudo teria sido mais difícil. A elas meu carinho e imensa gratidão:

À Prof^a. Shirley Nakagaki, pela oportunidade, amizade, dedicação e incentivo.

À Prof^a Sueli Maria Drechsel, pela amizade e prontidão em ajudar.

À Prof^a Creusa M. Macedo Costa - UEM, pela ajuda.

Ao Prof. Antonio S. Mangrich - UFPR, pela obtenção e discussão dos espectros de RPE.

Aos Profs. Patrício Peralta Zamora e Lúcia H. Mascaro Sales - UFPR, pela simpatia e disposição em ajudar.

Ao Prof. Fernando Wypych - UFPR, pela obtenção e discussão dos dados das medidas de análise térmica (TG e DSC).

Ao Prof. Koiti Araki - USP, pela realização da análise química.

Ao Prof. Yoshitaka Gushikem - UNICAMP, pela realização das análises de área superficial específica.

Aos Profs. Renato J. Sossela de Freitas e Paulo S. G. Fontoura - UFPR, por abrir as portas do laboratório para realização da análise de determinação de nitrogênio.

Aos Profs. do Departamento de Química que contribuíram para minha formação principalmente aos professores: Fábio Nunes, Jaísa Fernandes Soares e Carlos Jorge da Cunha.

Ao Srs. Elizeu e Osnildo do Instituto Tecnológico do Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento LACTEC, pela realização das análises química e espectroscopia de absorção atômica.

À grande amiga Lenise, pela amizade sincera.

À amiga Jackeline, e aos colegas Alcindo e Juliano, pela grande ajuda em cromatografia gasosa.

Aos amigos do Interprise, André, Renata, Maurício, Flávio, Luciana, Erickson, Rodrigo, Matilte, e principalmente Geraldo e Angelita, pela boa vontade em ajudar no que fosse preciso.

Aos colegas da pós-graduação, Jeane, Giovana, Adelson, Denise, Betânia, Kátia e Adriana pela amizade.

À todos os colegas do Laboratório de Bioinorgânica, pela agradável convivência.

À amiga Elizabete Sperança, pela atenção e amizade.

Aos "sócios" do Laboratório de Química Orgânica, pelo empréstimo e paciência.

Ao meu cunhado Osmar, pela disposição em atender sempre os meus pedidos.

Aos meus amigos, Júlio, Célia, Vilma, Cássia, Rafael, Angelita Scarpim, Silvana, Luciano (my teacher), Jeane, Luciana Camargo, Lenira (in memoriam), Mitsuka, Valcineide, Álvaro, Patty, Cristhiane e Fernanda, pela força e apoio.

Ao pessoal da biblioteca, principalmente ao Sr. José Dias da Costa, braço direito de todos os alunos.

À Deus, por me dar saúde e força de vontade.

À CAPES, CNPq e FUNPAR, pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XII
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XVII
RESUMO.....	XVIII
ABSTRACT.....	XX
I. INTRODUÇÃO	1
I-1 PORFIRINAS.....	2
I-1.1 Definição e Nomenclatura	2
I-1.2 Metaloporfirinas utilizadas como catalisadores de reações de oxidação	3
I-1.3 Oxidação Biomimética com catalisador suportado em matrizes inorgânicas ...	10
I-1.4 Peroxidases.....	13
I-1.4.1 Degradação Biomimética da Lignina	14
II OBJETIVOS	16
II-1 OBJETIVO GERAL.....	16
II-2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
II-2.1 Funcionalização da sílica gel com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano.....	16
II-2.2 Imobilização por ligação covalente da tetracarboxifenilporfirina (TCPP) em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS)	17
II-2.3 Metalação da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada.....	17
II-2.4 Acetilação da superfície da sílica gel funcionalizada.....	18
II-2.5 Estudo da atividade catalítica da ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada.....	18
II-2.6 Estudos preliminares da ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada como modelo da enzima lignina peroxidase frente a reação de oxidação da o-dianisidina.....	18

III PARTE EXPERIMENTAL.....	19
III-1 REAGENTES E SOLVENTES.....	19
III-1.1 Tolueno seco.....	19
III-1.2 Purificação de Etanol.....	19
III-1.3 Cicloexano.....	20
III-1.4 Cicloexanol, Cicloexanona e Octanol.....	20
III-1.5 Sílica Gel.....	21
III-1.6 Cicloexeno.....	21
III-1.7 Iodosobenzeno.....	21
III-1.8 Iodobenzeno.....	21
III-2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL.....	24
III-2.1 Reação de obtenção da sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano (SF-3APTS).....	24
III-2.2 Reação de imobilização por ligação covalente da porfirina tetracarboxifenilporfirina (H ₂ TCPP) em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS).....	24
III-3 REAÇÃO DE 4-DIMETILAMINOPIRIDINA (DMAP) COM SF-TCPP.....	25
III-4 REAÇÃO DE METALAÇÃO DA PORFIRINA IMOBILIZADA EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM ÍONS FERRO(III).....	27
III-5 ACETILAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA.....	28
III-6 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO TENDO METALOPORFIRINAS COMO CATALISADORES.....	28
III-6.1 Reações de oxidação de cicloexano por iodosobenzeno (PhIO) catalisadas por metaloporfirina (FeTCPP) imobilizada em SF-3APTS.....	28
III-6.2 Reações de oxidação do cicloexeno por iodosobenzeno (PhIO) catalisadas por metaloporfirina (FeTCPP) imobilizada em SF-3APTS.....	30
III-6.3 Estudo da reação de dimerização de o-dianisidina por peróxido de (H ₂ O ₂) e iodosobenzeno (PhIO) catalisada por metaloporfirina suportada.....	31
III-7 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE SÍLICA FUNCIONALIZADA E DE PORFIRINA.....	32
III-7.1 Determinação da quantidade de nitrogênio na sílica funcionalizada (SF-3APTS) - método condutométrico.....	32

III-7.2 Determinação de nitrogênio total na sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) - método micro kjeldhal.....	33
III-7.3 Determinação da área superficial específica através de isotermas de adsorção (método BET).....	35
III-7.4 Determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) da porfirina TCPP..	35
III-7.5 Determinação espectrofotométrica da concentração da porfirina TCPP imobilizada em SF-3APTS.....	35
III-7.6 Análise química elementar (AQ).....	36
III-7.7 Espectrofotometria de absorção atômica (EAA).....	36
III-7.8 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	37
III-7.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	37
III-7.10 Análise térmica (AT).....	37
III-8. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO CATALISADAS POR METALOPORFIRINAS.....	38
III-8.1 Determinação dos produtos de reação por cromatografia a gás.....	38
III-8.2 Padronização interna.....	39
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
IV-1 OBTENÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA.....	41
IV-1.1 Funcionalização da sílica gel (SF-3APTS).....	41
IV-1.2 Caracterização da sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS).....	42
IV-1.2.1 Determinação da concentração do grupo funcionalizante 3-aminopropiltriétoxissilano em sílica gel.....	42
IV-1.2.2 Determinação da área superficial específica – método BET.....	48
IV-1.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	50
IV-2 PORFIRINA IMOBILIZADA EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA.....	52
IV-2.1 Reação de imobilização da porfirina TCPP em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS).....	52
IV-2.2 Determinação da concentração da porfirina TCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada (SF-3APTS).....	56
IV-2.3 Medidas de Área Superficial (S_0).....	60
IV-2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	62

IV-3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGAÇÃO COVALENTE ENTRE A PORFIRINA TCPP E O GRUPO AMINO PRESENTE NA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA ATRAVÉS DA REAÇÃO COM DMAP	64
IV-3.1 Determinação da concentração da porfirina TCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada.....	64
IV-3.2 Determinação da concentração da porfirina TCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada após ação do 4-dimetilaminopiridina (DMAP).....	68
IV-4 METALAÇÃO DA PORFIRINA TCPP IMOBILIZADA NA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA.....	70
IV-4.1 Reação de Metalação	70
IV-4.2 Caracterização da metaloporfirina FeTCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada.....	73
IV-4.3 Determinação da área superficial específica – método BET.....	75
IV-4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	77
IV-4.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	77
IV-5 REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA	78
IV-5.1 Reação de Acetilação da SF-FeTCPP.....	78
IV-5.2 Caracterização da sílica SF-FeTCPP acetilada.....	80
IV-5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	80
IV-6 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO CATALISADAS POR METALOPORFIRINA.....	82
IV-6.1 Curva de calibração	82
IV-6.2 Reações de oxidação do cicloexano por iodosobenzeno catalisada por FeTCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-FeTCPP)	83
IV-6.3 Reações de epoxidação do cicloexano por iodosobenzeno catalisada por FeTCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-FeTCPP)	93
IV-6.4 Utilização da FeTCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-FeTCPP) como catalisador da reação de oxidação da o-dianisidina	98
IV-6.4.1 Reação de oxidação da o-dianisidina com o oxidante PhIO	99
IV-6.4.2 Reação de oxidação da o-dianisidina com o oxidante H ₂ O ₂	101
V. CONSIDERAÇÕES FINAIS	105

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
APÊNDICE 1	115
APÊNDICE 2	116
APÊNDICE 3	117
APÊNDICE 4	118
APÊNDICE 5	119
APÊNDICE 6	120
APÊNDICE 7	121

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DMF	N,N'-dimetilformamida
MeOH	metanol
DCM	diclorometano
ACN	acetonitrila
TCPP	tetracarboxifenilporfirina ou meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina
3-APTS	3-aminopropiltrióxissilano
SF-3APTS	sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltrióxissilano
SF-TCPP	tetracarboxifenilporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltrióxissilano
SF-FeTCPP	ferro(III)tetracarboxifenilporfirina ou meso-tetra(4-carboxifenil)porfirina de ferro(III) imobilizada em sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltrióxissilano
DCHC	dicicloexilcarbodiimida
THF	tetra-hidrofurano
DMAP	4-dimetilaminopiridina
o-dianisidina	3,3' – dimetoxibenzidina
PhI	iodosobenzeno
PhI	iodobenzeno
TG	termogravimetria (ou análise termogravimétrica)
DSC	calorimetria diferencial de varredura
c-ol	cicloexanol
c-ona	cicloexanona
c=ol	cicloex-2-en-1-ol
c=ona	cicloex-2-en-1-ona

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura bidimensional do anel porfirínico.....	3
Figura 2 – Principais reações catalisadas por monoxigenases dependentes do citocromo P-450.....	5
Figura 3 – Fe(III)protoporfirina IX – grupo prostético Heme.....	6
Figura 4 – Ciclo catalítico proposto para o citocromo P-450 na oxidação de substratos orgânicos (pelo átomo de oxigênio ou pelo agente oxidante (AO)).....	7
Figura 5 – Estrutura da Fe(TPP)Cl (tetrafenilporfirina) – porfirina de primeira geração utilizada em sistemas modelos do citocromo P-450.....	9
Figura 6 – Estrutura da Mn(TDCPP)Cl (tetra-2,6-diclorofenilporfirina) - porfirina de segunda geração utilizada em sistemas modelos do citocromo P-450.....	9
Figura 7 - Estrutura da porfirina Fe(TDCPCl ₂ P)Cl - porfirina de terceira geração usada como modelo de citocromo P-450.....	10
Figura 8 – Ligação covalente da Fe(TFPP)Cl a uma sílica funcionalizada com grupos ... aminopropila.....	12
Figura 9 – Sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano.....	16
Figura 10 – Tetracarboxifenilporfirina (TCPP).....	17
Figura 11 – Desenho esquemático da aparelhagem utilizada na titulação da sílica gel funcionalizada pelo método condutométrico.....	33
Figura 12 – Desenho esquemático do aparelho micro kjeldhal.....	34
Figura 13 – Reação de obtenção da sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano.....	42
Figura 14 – Curva de análise térmica, TG e DSC, para decomposição da sílica gel modificada com o grupo 3-APTS.....	44
Figura 15 – Curva de titulação da sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) com HCl.....	46
Figura 16 – Espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (SG) e sílica gel funcionalizada (SF-3APTS), em KBr.....	51
Figura 17 – Reação de imobilização da porfirina TCPP na superfície da sílica gel funcionalizada SF-3APTS utilizando o catalisador DCHC.....	52

Figura 18 – Esquema do provável mecanismo de formação das ligações peptídicas na obtenção da SF-TCPP.....	53
Figura 19 – Espectro de absorção de UV-Vis da SF-TCPP suspenso em CCl ₄	55
Figura 20 - Espectro de absorção de UV- Vis da TCPP pura dissolvida em DMF.....	55
Figura 21 – Curva de análise térmica , TG e DSC, para decomposição da porfirina TCPP pura.....	58
Figura 22 - Curva de análise térmica, TG e DSC, para decomposição da porfirina TCPP imobilizada em SF-3APTS.	58
Figura 23 – Espectro de infravermelho da porfirina TCPP, em pastilha de KBr.....	63
Figura 24 – Espectro de infravermelho da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada, em pastilha de KBr.....	63
Figura 25 – Reação de imobilização de porfirina TCPP em sílica gel por interações eletrostáticas.....	65
Figura 26 – Esquema do provável mecanismo de remoção da porfirina imobilizada por interações eletrostáticas sob ação com DMAP.....	68
Figura 27 – Reação de metalação com o sal (FeCl ₂ .4H ₂ O) na porfirina TCPP imobilizada em sílica funcionalizada.....	72
Figura 28 – Curva de análise térmica, AT e DSC, da decomposição da ferroporfirina (FeTCPP) imobilizada em sílica gel funcionalizada.....	74
Figura 29 – Espectro de infravermelho da sílica SF-FeTCPP, em pastilha de KBr.	77
Figura 30 – Espectro de RPE da sílica SF-FeTCPP.....	78
Figura 31 – Esquema da reação de acetilação da sílica SF-FeTCPP.....	79
Figura 32 – Espectro de infravermelho da sílica SF-FeTCPP acetilada, em pastilha de KBr.....	81
Figura 33 - Espectro de UV-Vis da o-dianisidina, em MeOH.....	99
Figura 34 – Espectro de UV-Vis da reação de oxidação da o-dianisidina por PhIO utilizando o catalisador SF-FeTCPP, em MeOH.....	100
Figura 35 – Espectro de UV-Vis da reação de o-dianisidina por PhIO na ausência do catalisador SF-FeTCPP, em MeOH.....	100
Figura 36 – Espectro da reação da o-dianisidina por H ₂ O ₂ utilizando o catalisador SF-FeTCPP, em MeOH.....	101

Figura 37 – Espectro de UV-Vis da reação controle (a) contendo o-dianisidina e peróxido de hidrogênio, em MeOH.	102
Figura 38 – Espectros de UV-Vis da reação controle (b) contendo o-dianisidina, H ₂ O ₂ e o catalisador sílica SF-3APTS, em MeOH.	103
Figura 39 – Curva de Calibração para o cicloexanol	122
Figura 40 – Curva de calibração para o produto cicloexanona.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de operação do cromatógrafo.....	38
Tabela 2 – Resultados da determinação da concentração da sílica gel imobilizada com grupos 3-aminopropiltriétoxissilano (SF-3APTS).....	43
Tabela 3 – Resultados obtidos na análise térmica da sílica gel funcionalizada	44
Tabela 4 – Resultados da determinação da área superficial específica da sílica gel pura e sílica gel funcionalizada.....	48
Tabela 5 – Frequências no infravermelho (cm^{-1}) da sílica gel pura e sílica gel funcionalizada.....	51
Tabela 6 – Resultados da determinação da concentração da TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS)	56
Tabela 7 - Resultados da determinação da absorvância e concentração (mol L^{-1}) de porfirina dissolvida em solução de NaOH 2 mol L^{-1}	59
Tabela 8 – Área superficial específica (S_0) da sílica pura e das sílicas modificadas SF-3APTS e SF-TCPP	60
Tabela 9 – Frequências no infravermelho (cm^{-1}) da porfirina TCPP pura e da porfirina imobilizada em SF-3APTS.....	64
Tabela 10 – Resultados da determinação da concentração de porfirina na solução de lavagem do sólido SF-TCPP (a - reação sem o catalisador DCHC).....	66
Tabela 11 – Resultados da determinação da concentração de porfirina na solução de lavagem do sólido SF-TCPP (b - reação com o catalisador DCHC).....	67
Tabela 12 – Resultados obtidos da determinação de quantidade de matéria de porfirina nos sólidos (a) e (b).....	67
Tabela 13 – Quantidade de porfirina removida nas soluções sobrenadante do sólido SF-TCPP (a - sem o catalisador DCHC).	69
Tabela 14 – Quantidade de porfirina removida nas soluções sobrenadante do sólido SF-TCPP (b - com o catalisador DCHC).	69
Tabela 15 – Quantidade de matéria de porfirina TCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada após reação com DMAP.	69

Tabela 16 – Resultados da determinação da concentração de ferroporfirina imobilizada em sílica SF-3APTS.	73
Tabela 17 – Determinação da área superficial específica da sílica SF-FeT CPP	76
Tabela 18 – Rendimentos de cicloexanol e cicloexanona em reações de oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por SF-FeT CPP.....	85
Tabela 19 – Resultados das reações de oxidação do cicloexano.....	89
Tabela 20 – Efeito do tipo de agitação na atividade catalítica de SF-FeT CPP	90
Tabela 21 – Teste catalítico da sílica SF-FeT CPP acetilada	91
Tabela 22 – Resultados da reutilização do catalisador SF-FeT CPP.....	92
Tabela 23 – Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloexeno por PhIO utilizando o catalisador SF-FeT CPP.....	94
Tabela 24 – Resultados das reações controle de epoxidação do cicloexeno.	97
Tabela 25 – Possíveis bandas atribuídas para a sílica SF-3APTS	118
Tabela 26 – Relação das áreas obtidas através dos cromatogramas utilizados nas curvas de calibração.....	121

RESUMO

Neste trabalho, primeiramente foi sintetizada a sílica gel quimicamente modificada com o grupo orgânico 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS) e, em seguida, foi efetuado o estudo da imobilização da tetracarboxifenilporfirina ligada covalentemente na superfície da sílica modificada pelo grupo orgânico aminopropila em dicitloexilcarbodiimida (DCHC).

A caracterização dos materiais modificados: sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) e da porfirina imobilizada na sílica gel funcionalizada (SF-TCPP) foi determinada por: análise química elementar de C, H e N, análise térmica, medidas de condutividade elétrica, método micro kjeldhal, isotermas de adsorção (área superficial específica) e espectroscopia eletrônica UV-Vis.

O tipo de interação química envolvendo a porfirina e a superfície da sílica modificada foi investigada através da interação da sílica contendo a porfirina com solução metanólica de 4-dimetilaminopiridina (DMAP). Isto porque, o DMAP pode se ligar ao grupo amino da sílica funcionalizada liberando a porfirina em solução. Para este experimento foram preparadas duas amostras contendo a porfirina imobilizada na sílica funcionalizada: a primeira amostra foi preparada na ausência do catalisador de formação de ligação covalente, o dicitloexilcarbodiimida (DCHC) e foi caracterizado como (sólido a) e a segunda na presença do DCHC e foi caracterizado como (sólido b). As amostras foram submetidas ao tratamento com DMAP e a quantidade de porfirina removida da sílica gel funcionalizada foi determinada por espectroscopia eletrônica UV-Vis. Após o tratamento com DMAP observou-se que na amostra (a) menos de 5% da porfirina original ficou retida, e na amostra (b) a retenção foi superior a 52%. Estes resultados indicaram que houve uma maior interação da porfirina com o suporte modificado quando a reação se processou na presença do catalisador DCHC, indicando uma efetiva ligação covalente.

A porfirina imobilizada foi metalada com íons ferro(III) para obtenção do catalisador SF-FeTCPP. A determinação da quantidade de íons ferro presente na porfirina imobilizada foi determinada por espectroscopia de absorção atômica.

A eficiência catalítica do sólido SF-FeTCPP foi estudada frente as reações de oxidação dos substratos cicloexano e cicloexeno com iodobenzeno como agente oxidante. Os produtos foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa pelo método da padronização interna.

Foi observada uma boa conversão para os produtos esperados nas reações de oxidação dos substratos estudados: cicloexano (cicloexanol e cicloexanona), cicloexeno (epoxicicloexano e os dois produtos alílicos cicloex-2-en-1-ol e cicloex-2-en-1-ona). As reações foram seletivas para a cicloexanona no caso do cicloexano e os produtos alílicos no caso do cicloexeno.

Foi investigada também a eficiência catalítica do SF-FeTCPP frente as reações de oxidação da o-dianisidina utilizando H_2O_2 e PhIO como agentes oxidantes, com o intuito de verificar o potencial deste material como modelo da lignina peroxidase. As reações realizadas com o catalisador SF-FeTCPP mostraram uma boa conversão da o-dianisidina no seu dímero na presença de H_2O_2 . Tais resultados, embora preliminares, indicaram a potencialidade do SF-FeTCPP como modelo para lignina peroxidase.

Palavras-Chave: Citocromo P-450, ferro(III)porfirina, catalisador suportado, reações de oxidação, porfirina, sílica gel funcionalizada, lignina peroxidase.

ABSTRACT

New supported iron (III) porphyrin-silica catalyst was prepared by covalent binding of porphyrin to silica bearing a $(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ group in order to study the catalytic efficiency to mimic cytochrome P450-dependent monooxygenase. The silica used was prepared by the reaction of activated silica gel and aminopropyltriethoxysilane during 24h (toluene reflux) under N_2 (SF-3APTS). The catalysts were obtained from a DMF suspension of the porphyrins (TCPP - meso-tetrakis(4-carboxyphenyl) porphyrin) and the modified silica (with the organic group 3-aminopropyletoxysilane (3-APTS)) in the presence of dicyclohexylcarbodiimine catalyst (DCHC) under reflux for 4 h. The porphyrin-silica was metallated with FeCl_2 , then purified to remove excess of iron yielding Fe(III)porphyrin-silica catalysts (SF-FeTCPP). The porphyrin-silica catalyst was also prepared by acetylating the unbound NH_2 group ($\text{CH}_3\text{COCl/pyridine}/0^\circ\text{C}$) in order to avoid any secondary reactions at the level of those functions during oxidation catalysis. The catalyst solids were characterized by UV-Vis, IR, Chemical analysis, atomic absorption, thermal analysis, measurement of conductivity, micro method kjeldhal and BET adsorption isotherms (specific superficial area).

The chemical bond involving the porphyrin and the surface of the modified silica was established through the reaction with 4-dimethylaminepyridine (DMAP) which competes with the porphyrin to the NH_2 groups of the silica. For this purpose two solids were prepared: a) The compound silica-porphyrin was prepared in the absence of DCHC (solid a) and b) the compound silica-porphyrin was prepared in the presence of DCHC (solid b). The a and b solids were submitted to the treatment with DMAP, and the quantification of the removed porphyrin from the functionalized silica was determined through UV-Vis spectroscopy. It was observed that less than 5% of the original porphyrin was bound on the solid a, and more than 52% on solid b. These results indicated that an effective covalent binding probably was formed between the porphyrin with the modified support when the reaction was done in DCHC environment.

Oxidation reactions of cyclohexane and cyclohexene with iodosylbenzene (PhIO) were studied under inert atmosphere at room temperature in dichloromethane or acetonitrile solution. The products were analyzed quantitatively through gas

chromatography by the internal padronization method. It was observed a good conversion to the expected products in the oxidation reactions of cyclohexane (cyclohexanol and cyclohexanone) and cyclohexene (epoxycyclohexane and allylic products, cyclohex-2-en-1-ol and cyclohex-2-en-1-one). The selectivity of the reactions was to cyclohexanone in the cyclohexane oxidation, and to allylic products in the cyclohexene oxidation. We did not observe in all reaction studied any release of the porphyrin from the silica indicating that the covalent bond is resistant to the harsh oxidation conditions developed during the catalytic reaction.

It was also investigated the catalytic activity of SF-FeTCPP concerning the oxidation reactions of the *o*-dianisidine using the H₂O₂ and PhIO as oxygen donor, in order to investigate the possibility of using this material as a possible biomimetic catalyst to the lignin peroxidase. The reaction performed with the SF-FeTCPP catalyst showed a catalytic effect to the conversion of *o*-dianisidine into its dimmer product in the presence of hydrogen peroxide. It was observed the characteristic UV-Vis bands at 432 to 486 nm of the dimmer specie. Such results indicated that the compound is a possible model system to the lignin peroxidase.

Key words: Cytochrome P-450, iron(III)porphyrin, supported catalysts, oxidation reactions, porphyrin, functionalized silica gel, lignin peroxidase.

I. INTRODUÇÃO

Compostos macrocíclicos tais como porfirinas, ftalocianinas, porfírenos e tetraazaanulenos podem complexar inúmeros metais de transição em estados de oxidação variados, os quais apresentam atividade catalítica frente a diversos sistemas químicos e biológicos. Tais sistemas têm apresentado um grande campo de interesse interdisciplinar, levando a estudos com o objetivo de caracterizar a interação entre substratos e centros metálicos em sistemas biológicos. A abordagem que tem merecido maior atenção é o desenvolvimento de complexos metálicos que reproduzam as propriedades catalíticas de sítios ativos de metaloproteínas^(1 e 2).

Alguns aspectos destes sistemas biomiméticos podem ser abordados no sentido de melhorar a eficiência catalítica. Dentre eles destacam-se: a estrutura do macrocíclo (tamanho do macrocíclo, presença de conjugações, basicidade dos átomos doadores, etc.); o metal escolhido (número de elétrons d, tamanho, tendência em formar ligações covalentes, etc.); estudo das condições ideais para se efetuar reações em solução; ou ainda, a imobilização dos catalisadores em fases sólidas⁽³⁾.

Segundo este último ponto de vista, a imobilização de catalisadores tem propiciado um vasto campo de pesquisa uma vez que a superfície do suporte pode criar especificidades em diferentes reações catalíticas que não se conseguem em solução⁽⁴⁾. Nos sistemas biológicos, a parte proteica, envolvendo grupos prostéticos, desempenha um papel chave em tal especificidade. Neste sentido, diferentes suportes orgânicos e inorgânicos têm sido estudados destacando-se entre eles os polímeros orgânicos do tipo polipirróis, suportes inorgânicos, em especial minerais altamente organizados, que são excelentes matrizes para a imobilização da metaloporfirina, tais como minerais em camada (argilas montmorilonita), zeólitas (que são muito resistentes à degradação oxidativa), sílica gel, sílica gel funcionalizada, alumina, fases lamelares do tipo dicalcogenetos de metais de transição, entre outras⁽⁵⁾.

No que diz respeito à imobilização desses compostos, o principal ponto de vista explorado na literatura atual é a descrição macroscópica dos processos catalíticos, sendo que uma menor atenção tem sido dada ao mecanismo de reação e aos sítios de atividade catalítica.

I-1 PORFIRINAS

I-1.1 Definição e Nomenclatura

Porfirinas são compostos macrocíclicos, aromáticos, altamente conjugados presentes em várias proteínas, desempenhando importantes papéis em atividades biológicas, tais como: transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina) e oxidação catalítica (monoxigenase dependente de citocromo P-450)⁽¹⁻⁶⁾.

A nomenclatura para porfirinas é baseada nas posições dos substituintes do anel: quando os átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico (Figura 1) são substituídos, são denominadas mesoporfirinas e quando os átomos de hidrogênio substituídos são os dos carbonos das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, que recebem a denominação de carbonos- β , as porfirinas são denominadas β substituídas (Figura 1).

Os compostos porfirínicos que contêm dois hidrogênios na posição central (Figura 1) são chamados porfirinas base livre, e o centro da porfirina tem raio de aproximadamente 70 pm⁽⁷⁾.

A adição de um ou dois prótons no anel formam as espécies mono ou dicatiônicas, nas quais os nitrogênios estão parcialmente ou totalmente protonados. O termo porfirina monocátion ou dicátion refere-se apenas à carga associada aos 24 átomos do anel porfirínico e não inclui qualquer mudança de carga convencionalmente associada a grupos substituintes⁽⁸⁾. A protonação da porfirina pode ser promovida em meio fortemente ácido, e altera significativamente as propriedades espectroscópicas da mesma⁽⁸⁻⁹⁾.

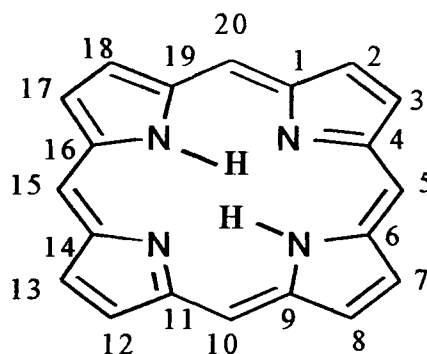


Figura 1 – Estrutura bidimensional do anel porfirínico

Uma metaloporfirina é gerada quando um íon metálico ocupa o centro da cavidade da porfirina, coordenando-se através dos dois pares de elétrons nos átomos de nitrogênio da porfirina base livre (Figura 1) e substituindo os dois átomos de hidrogênio dos dois nitrogênios pirrólicos.

Durante este processo, a simetria do anel porfirínico muda, como por exemplo, para a meso-tetrafenilporfirina, de simetria D_{2h} , quando complexada com íons divalentes, como Cu(II), Zn(II), Co(II) e Ni(II), adquire simetria D_{4h} ⁽¹⁰⁻¹¹⁾.

O tamanho do cátion influencia na conformação do anel e na estabilidade da metaloporfirina, por exemplo: os raios dos íons vanadilo, férrico e cobre divalente são de 60, 65 e 73 pm respectivamente. Os dois primeiros são considerados de tamanho ideal para a formação da metaloporfirina e estas podem ser encontradas em sistemas naturais. No entanto, metaloporfirinas de cobre, cujo íon metálico é considerado relativamente grande, ainda não foram encontradas na natureza⁽⁷⁾.

As porfirinas podem ser metaladas com íons de metais de transição no estado de oxidação II, que após inserção no sítio ligante, poderão ser oxidados⁽¹²⁾.

I-1.2 Metaloporfirinas utilizadas como catalisadores de reações de oxidação

Encontrar um eficiente catalisador para oxidação seletiva de moléculas orgânicas, que ative as ligações inertes C-H e, posteriormente transforme-as em ligações C-OH sobre condições brandas, permanece um desafio na química sintética

pois as ligações C-H de hidrocarbonetos saturados possuem uma alta energia de ativação entre 90-100 kcal/mol⁽¹³⁾. Apesar dos hidrocarbonetos serem abundantes na natureza, relativamente baratos e de constituírem 50% dos insumos produzidos na indústria petroquímica, eles têm sido utilizados, principalmente, como combustíveis e solventes⁽¹⁴⁾.

Um exemplo de oxidação interessante é a do cicloexano que é bastante importante na indústria mundial, pois cicloexanol e cicloexanona são utilizados na produção de fibras têxteis do tipo Nylon 6 e Nylon 6.6. Entretanto, industrialmente a oxidação deste hidrocarboneto é pouco eficiente, pois nestas reações são empregadas altas temperaturas (~150°C), altas pressões (~15 bar) e sais de Co^{II} como catalisador, resultando em apenas 4% de conversão de cicloexano, com 80% de seletividade para os produtos cicloexanol e cicloexanona (razão molar álcool:cetona = 2:1). Os 20% restante consistem de subprodutos como os ácidos n-butírico, n-valérico, succínico, glutárico e adípico, os quais são provenientes de oxidações posteriores do cicloexanol e cicloexanona formados⁽¹⁵⁾.

Os maiores problemas encontrados no processo de oxidação do cicloexano são: a grande quantidade do hidrocarboneto empregado, a grande quantidade de solução alcalina utilizada na neutralização dos ácidos e a dificuldade na separação para utilização dos produtos obtidos⁽¹⁵⁾.

Uma possível estratégia encontrada para novos catalisadores de oxidação foi o de mimetizar os sistemas enzimáticos denominados monoxigenases, como a hemoproteína denominada citocromo P-450. Essas monoxigenases realizam a hidroxilação de hidrocarbonetos e a epoxidação de olefinas nos seres vivos com altos rendimentos, seletividade e estereoespecificidade⁽¹⁴⁾.

Na Figura 2 estão representados exemplos de diferentes reações de oxidação catalisadas pelas monoxigenases dependentes do citocromo P-450.

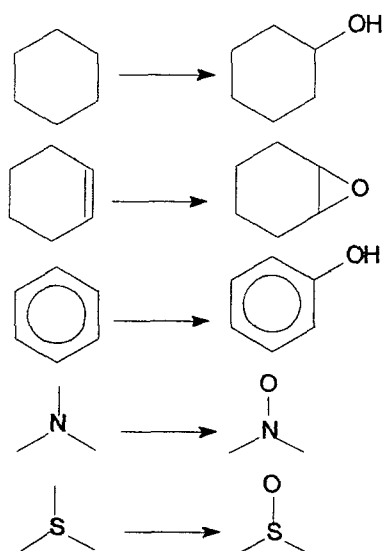


Figura 2 – Principais reações catalisadas por monooxigenases dependentes do citocromo P-450⁽¹⁶⁾.

As monooxigenases dependentes do citocromo P-450 catalisam alguns passos oxidativos envolvidos na biossíntese ou biodegradação de compostos endógenos como esteróides, e também atuam no metabolismo de oxidação de compostos exógenos como as drogas, pesticidas, anestésicos e solventes, tornando-os mais hidrofílicos facilitando assim a sua excreção⁽¹⁷⁻¹⁸⁾.

Acredita-se que o complexo ferroporfirínico presente no sítio ativo destas enzimas (Protoporfirina IX) (Figura 3) seja o responsável por suas propriedades catalíticas. Assim, mecanismos de ação catalítica vêm sendo elucidados através de modelos biomiméticos, na tentativa de idealizar moléculas que consigam imitar o citocromo P-450 em sistemas simples, sob condições brandas⁽¹⁹⁾.

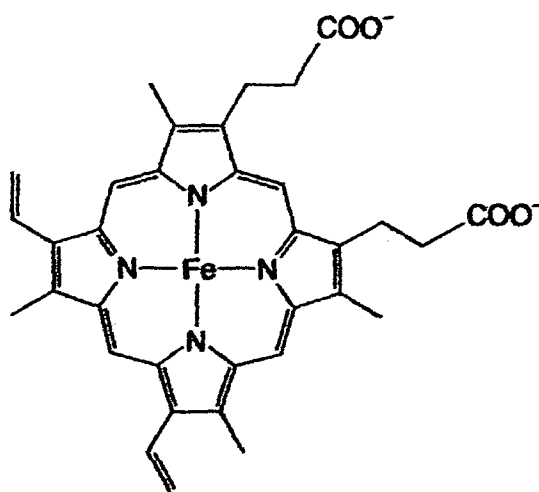


Figura 3 – Fe(III)protoporfirina IX – grupo prostético Heme⁽²⁰⁾

A hidroxilação promovida por estas enzimas dependentes do citocromo P-450 sob condições fisiológicas, ocorre pela transferência de um átomo de oxigênio, proveniente do oxigênio molecular, para o substrato; enquanto o segundo oxigênio é reduzido a água⁽²⁻⁶⁾.

Todos os citocromos P-450 descritos na literatura, apresentam um sítio ativo que consiste de uma ferroprotoporfirina IX ativada ligada à proteína através de um ligante proximal cisteinato. Eles se diferem na natureza do ambiente proteico que está próximo ao heme e que é capaz de ligar substratos seletivamente e mantê-los próximo ao grupo ferroprofirínico. Apesar da grande diversidade de substratos oxidados pelos vários tipos de citocromo P-450, todos eles parecem ter um ciclo catalítico comum para o processo de transferência de oxigênio (Figura 4)⁽¹⁹⁾.

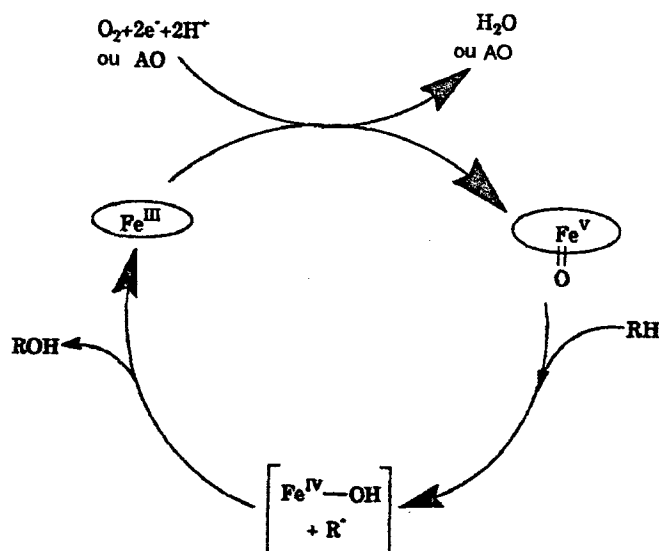


Figura 4 – Ciclo catalítico proposto para o citocromo P-450 na oxidação de substratos orgânicos (pelo átomo de oxigênio ou pelo agente oxidante (AO))⁽¹⁴⁾.

O ciclo catalítico de oxidação de um substrato orgânico pelo citocromo P-450, ou por modelos sintéticos de metaloporfirinas, envolve a transferência de um átomo de oxigênio, a partir de doadores simples de átomo de oxigênio como iodosobenzeno (PhIO), H_2O_2 , ClO^- , $ROOH$, ClO_2^- , RCO_3H e R_3NO , ou oxigênio molecular por redução de dois elétrons do sítio catalítico da ferroporfirina.

Deste modo supõe-se que tal reação deva conduzir à formação de espécies metal-oxo de alta valência, formalmente um complexo $[Fe(V)=O]^+$ denominado ferril porfirina π -cátion. Os análogos sintéticos de manganês porfirina podem levar à espécie $[Mn(V)=O]^+$. Essas espécies são suficientemente reativas e são responsáveis pela oxidação de hidrocarbonetos para álcoois, cetonas, e epóxidos⁽⁸⁾.

A espécie catalítica ativa admitida na literatura poderia ser gerada pela oxidação de dois elétrons de uma ferroporfirina. A espécie ($[Fe(V)=O]^+$) pode ser atribuída a um $Fe(IV)$ e um radical π -cátion no anel porfirínico (formalmente essa espécie pode ser representada como um centro de $Fe(V)$). Apesar dos grandes esforços espectroscópicos e sintéticos nesta área de estudo, evidências na tentativa de caracterização desta espécie ainda não foram alcançadas⁽¹⁶⁾.

Duas estratégias têm sido usadas para idealizar um modelo de citocromo P-450: - numa primeira estratégia, a metaloporfirina é usada como um catalisador homogêneo associada a doadores de oxigênio, tais como: PhIO, H₂O₂ ou O₂/reduzidor. O uso de metaloporfirinas neste tipo de reação, apresenta problemas como dimerização e autooxidação, devido à aproximação dos planos porfirínicos, podendo reduzir a sua atividade catalítica. Para contornar estes problemas, tem-se sintetizado porfirinas substituídas com grupos volumosos ou doadores de elétrons⁽²¹⁻²²⁾.

- na segunda estratégia, a metaloporfirina é imobilizada em um suporte rígido, como por exemplo, um polímero inorgânico, visando obter compostos com uma maior estabilidade frente à degradação oxidativa. Reações onde o catalisador está presente em uma fase diferente daquela do substrato é denominada de catálise heterogênea. Esses catalisadores apresentam grandes vantagens sobre os análogos homogêneos, pois, além de impedir a desativação do catalisador pela aproximação dos planos porfirínicos, permite fácil recuperação do sistema catalítico ao final de cada reação, por filtração⁽²¹⁻²²⁾.

Bons modelos funcionais que mimetizam com bom rendimento as reações de oxidação do citocromo P-450 têm sido pesquisados.

Groves e colaboradores^(23a) foram os pioneiros na área utilizando este tipo de catálise em 1979. Relatou que a ferroporfirina sintética FeTPPCI catalisava a transferência de átomos de oxigênio do iodosobenzeno para cicloexano, em diclorometano, produzindo uma mistura de cicloexanol e cicloexanona, sendo seletiva para o cicloexanol, com rendimento de cerca de 8%. Neste caso, o álcool foi obtido sem subsequente oxidação a cetona. Com este sistema, Groves efetuou reações de hidroxilação^(23b), e de epoxidação^(23c).

Os complexos metálicos derivados da meso-tetrafenilporfirina (TPP) (Figura 5) constituem a primeira geração de metaloporfirinas sintéticas usadas em reações de oxigenação. O principal problema encontrado com sistemas similares usando PhIO ou outros compostos doadores de oxigênio e um catalisador simples de Fe ou Mn(TPP)Cl foi a rápida degradação oxidativa desse catalisador diante das condições fortemente oxidativas do meio. A utilização de metaloporfirinas como catalisadores em potencial depende da obtenção de anéis porfirínicos que sejam estáveis a reações de oxidação⁽²⁾.

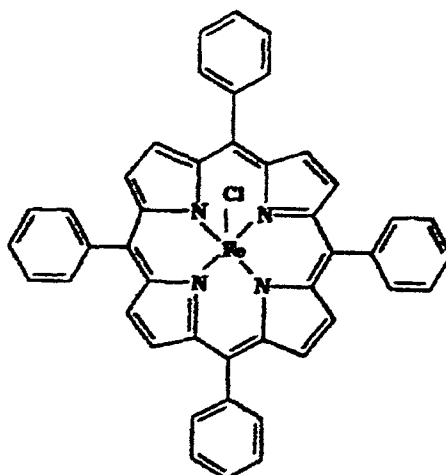


Figura 5 – Estrutura da Fe(TPP)Cl (tetrafenilporfirina) – porfirina de primeira geração utilizada em sistemas modelos do citocromo P-450⁽¹⁴⁾.

Para aumentar o tempo de vida do catalisador, bem como a produção de catalisadores efetivos e estáveis, foram utilizadas ferroporfirinas tetra-aril substituídas contendo grupos volumosos e/ou eletronegativos nas posições orto, meta ou para dos grupos arilas. Estas metaloporfirinas são denominadas de segunda geração⁽¹⁴⁾ (Figura 6).

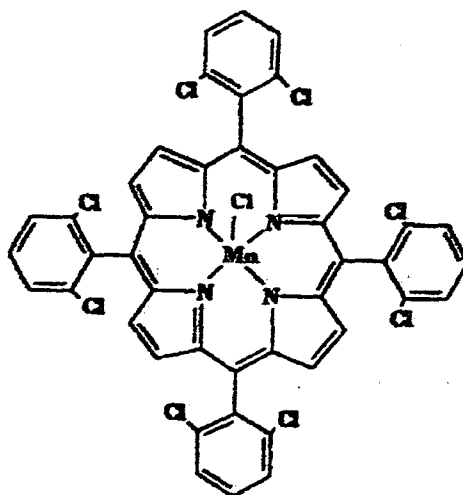


Figura 6 – Estrutura da Mn(TDCPP)Cl (tetra-2,6-diclorofenilporfirina) - porfirina de segunda geração utilizada em sistemas modelos do citocromo P-450⁽¹⁴⁾.

A proteção estérea na periferia da metaloporfirina gera mudanças na regioseletividade da reação de hidroxilação de alcanos lineares. A maior proteção estérea do anel porfirínico, propicia uma maior robustês do anel porfirínico frente aos processos de degradação oxidativa, resultando num catalisador mais eficiente⁽⁸⁾.

Os catalisadores de terceira geração (Figura 7) são caracterizados pela presença de substituintes eletronegativos, em geral halogêneos nas posições β -pirrólícas do anel porfirínico. A alta atividade catalítica das metaloporfirinas β -halogenadas, pode ser atribuída a um aumento da eletrofilicidade e acessibilidade à espécie oxidante ativa Fe-oxo⁽¹⁴⁾.

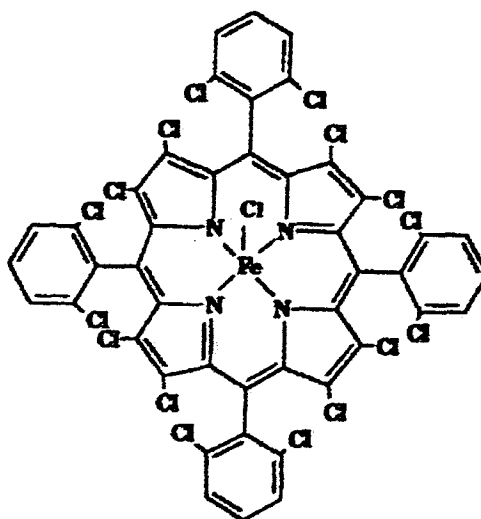


Figura 7 - Estrutura da porfirina Fe(TDCPCl₆P)Cl - porfirina de terceira geração usada como modelo de citocromo P-450⁽¹⁴⁾.

I-1.3 Oxidação Biomimética com catalisador suportado em matrizes inorgânicas

Nos sistemas modelos do citocromo P-450 utilizando metaloporfirinas, a introdução de substituintes eletronegativos nas posições meso-aril e β -pirrólícas do anel porfirínico ajudam a prevenir a auto degradação oxidativa. Entretanto, para que as reações de oxidação catalisadas por metaloporfirinas possam ser utilizadas em processos industriais, a recuperação e a reutilização do catalisador devem ser possíveis⁽¹⁹⁾.

Uma solução para este problema tem sido a imobilização da metaloporfirina sobre uma superfície sólida, permitindo separar facilmente o catalisador dos reagentes e produtos. Dentre os vários benefícios, o suporte pode fornecer um novo ambiente estéreo para o catalisador, isolando o seu sítio ativo e definindo o tipo de oxidação que deverá ocorrer⁽¹⁹⁻²⁴⁾.

Os catalisadores ancorados em superfícies sólidas, como por exemplo a sílica gel, apresentam uma série de vantagens em relação aos seus análogos homogêneos tais como: (i) são facilmente separados no final da reação por filtração (escala laboratorial); (ii) são independentes de solvente, podendo-se otimizar a reação; (iii) suportes tais como sílica, alumina e zeólitas são de baixo custo, (iv) são estáveis a altas temperaturas⁽²⁵⁾.

Para termos um sistema catalítico eficiente, três condições são necessárias:

- bom rendimento nas reações catalíticas;
- não destruição do catalisador metaloporfirínico no meio oxidante,
- boa seletividade nas reações de oxidação.

A ligação da metaloporfirina ao suporte pode se dar química ou fisicamente. A ligação química pode ocorrer por coordenação da metaloporfirina à matriz, por estabelecimento de interações iônicas suporte-metaloporfirina ou por formação de uma ligação covalente entre o suporte e o catalisador. Observa-se na literatura que uma maior ênfase tem sido dada à imobilização de metaloporfirinas por interações eletrostáticas. A interação física envolve a adsorção ou a intercalação da metaloporfirina à matriz inorgânica⁽¹⁹⁻²⁶⁾.

A sílica gel é um exemplo de suporte inorgânico de adsorção que pode ser transformado em um suporte coordenante pela reação de seus grupos silanóis com grupos orgânicos (por exemplo alcoxissilano) ligados à superfície. Na interação com o agente modificador, a superfície passa a ser recoberta, com a formação de uma ligação covalente Si-C. Assim, o agente silano suportado à sílica gel age como ligante para a metaloporfirina⁽²⁷⁾.

O modo mais eficiente de se preparar metaloporfirinas ligadas covalentemente ao suporte inorgânico é reagindo um ou mais substituintes do anel porfirínico com um grupo funcional na superfície da matriz. Têm se observado na literatura, que a

Fe(TFPP)Cl pode ser ligada covalentemente a uma sílica funcionalizada com grupos aminopropila pela reação entre o átomo de flúor na posição para-mesoarila e o grupo aminopropila (Figura 8)⁽²⁸⁾.

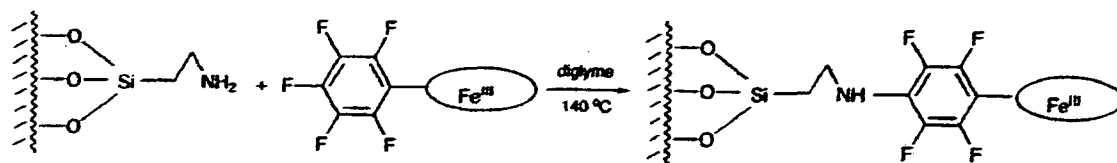


Figura 8 – Ligação covalente da Fe(TFPP)Cl a uma sílica funcionalizada com grupos aminopropila⁽²⁸⁾.

Smith e colaboradores⁽²⁸⁾ sintetizaram a Fe(III)5-(pentafluorofenil)-10,15,20-tris(2,6-diclorofenil) porfirina (Fe(III)PFTDCPP) e o seu potencial catalítico foi explorado. A Fe(III)PFTDCPP foi suportada em sílica gel modificada com o grupo aminopropila por uma ligação covalente com um ou mais grupos substituintes do anel porfírico. A catálise suportada mostrou um rendimento de 80 a 100% na epoxidação de cicloocteno e 90% na epoxidação do cicloexeno, ambas na presença de PhIO.

Basolo e colaboradores⁽²⁹⁾ verificaram que a imobilização de complexos ferroporfíricos em suportes rígidos como a sílica gel inibem a formação do dímero devido à diminuição das interações entre as partículas do complexo fixadas sobre a superfície do suporte, estabilizando assim, o aduto monomérico de Fe(II) com o oxigênio molecular. Esse aumento da estabilidade é uma das vantagens em se ancorar metaloporfirinas em suportes rígidos.

A imobilização realizada através de interação eletrostática entre a metaloporfirina iônica e contra-íons presentes na superfície do suporte são mais comuns. A vantagem de utilizar tal método é a simplificação no preparo do catalisador desejado, requerendo apenas a agitação de uma solução da metaloporfirina com uma suspensão do suporte⁽¹⁹⁾.

Metaloporfirinas iônicas podem ainda ser intercaladas no espaço interlamelar de argilas ou encapsuladas em zeólitas. Desta maneira, pode-se observar a seletividade

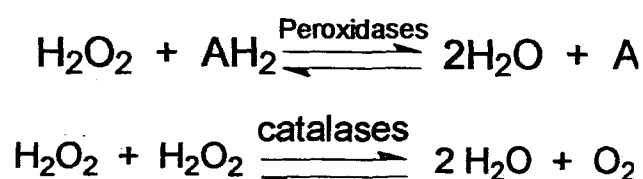
dos catalisadores perante substratos de volumes estéreos diferentes como por exemplo pentano e adamantano⁽³⁰⁾.

Além da citada aplicação das ferroporfirinas suportadas como catalisadores em reações de hidroxilação de alcanos, as metaloporfirinas, de um modo geral, são aplicadas com grande versatilidade na catálise de diversas reações de oxidação de substratos orgânicos, como por exemplo, na epoxidação de olefinas⁽¹²⁾, na oxidação de poluentes⁽¹³⁾, na metabolização de drogas⁽³¹⁾ e outras, sendo que a eficiência dos catalisadores nesses processos, varia com o metal ou o ligante escolhido.

I-1.4 Peroxidases

Peroxidases e catalases contendo grupos heme são intimamente relacionadas ao citocromo P-450, contudo, há também peroxidases contendo manganês, vanádio e até mesmo peroxidases sem metal bem como catalases dependente de manganês com centros polinucleares de Mn^{II-IV} . Ao contrário do citocromo P-450, as peroxidases usam a forma reduzida do oxigênio, o peróxido de hidrogênio, para oxidar substratos do tipo AH_2 para cátions radicais e seus produtos de reação⁽⁷⁾.

As peroxidases podem ser consideradas como uma enzima de detoxificação, sendo verdadeiro para as catalases desde que seu segundo substrato seja o H_2O_2 , assim a reação resultante é a dismutação do H_2O_2 catalisada enzimaticamente como⁽⁷⁾:



Há um grande número de compostos que não são oxidados facilmente tais como: ácidos graxos, aminas, fenóis, cloretos e substâncias xenobióticas (toxinas). Estes compostos podem servir como substratos para peroxidases, como por exemplo, as α -oxidações controladas de ácidos graxos durante o crescimento das plantas produzem um ácido carboxílico α -carbonila intermediário o qual perde CO_2

(decarboxilação) para formar um aldeído com um grupo CH_2 a menos. Seu produto de oxidação corresponde a um ácido graxo menor⁽⁷⁻³²⁾.

Além desta, outras reações importantes envolvendo peroxidases são citadas na literatura como por exemplo: o acoplamento de tirosina e sua iodinação para hormônios tireoidianos por tirioperoxidasas; a oxidação do citocromo c pela peroxidase c (CCD); a oxidação do íon cloreto ao íon hipoclorito bactericida (OCl^-) por mieloperoxidase com ferro cisteinato coordenado, ou a degradação oxidativa de lignina por lignina peroxidase⁽⁷⁻³³⁾.

A enzima mais completamente estudada no grupo das peroxidases é a "horseradish peroxidase" (HRP – peroxidase de raiz forte) que tem massa molecular de aproximadamente 40 KDa⁽⁷⁻³⁴⁾.

Sob condições fisiológicas, o estado de repouso da maioria das peroxidases apresentam Fe^{III} spin alto e, em contraste com o sistema P-450, uma base imidazólica de histidina como ligante axial. A oxidação, isto é, a transferência de oxigênio do H_2O_2 para o centro de ferro sob liberação de H_2O , adiciona dois equivalentes de oxidação ao centro ativo da enzima e conduz formalmente a uma espécie Ferro(V), mais provavelmente envolvendo um centro oxiferril(IV) dicatiônico com um cátion radical porfirina coordenado, semelhante ao proposto para o citocromo P-450⁽³⁶⁾.

I-1.4.1 Degradação Biomimética da Lignina

A cultura ligninolítica do *Phanerochaete chrysosporium* produz dois principais grupos de enzimas que degradam lignina, a lignina peroxidase e a manganês peroxidase. Ambas enzimas são hemeoproteínas e catalisam a oxidação de compostos modelos de lignina através de oxidações de um elétron. O ciclo catalítico dessas enzimas envolve dois elétrons de oxidação da ferro(III) protoporfirina IX, o grupo prostético de ambas as enzimas, pelo peróxido de hidrogênio para gerar a provável espécie catalítica ativa, radical π -cátion oxoferro(IV) protoporfirina IX, o qual retorna a sua forma inicial após redução de um elétron através do substrato⁽³⁶⁾.

Lignina é o principal componente existente entre a celulose e hemicelulose. Devido à grande demanda de produção de papel a partir da celulose, os processos

industriais precisam realizar a delignificação da celulose produzindo grande quantidade de resíduos. O processo mais antigo de delignificação industrial leva a resíduos fenólicos clorados, os quais não são biodegradáveis. A busca de modelos de lignina peroxidase (a qual contém a ferroprotoporfirina IX como grupo prostético que é capaz de degradar a lignina oxidativamente) tem estimulado o estudo de metaloporfirinas para delignificação da celulose⁽²⁻¹⁹⁻³²⁾.

A oxidação de uma metaloporfirina pode gerar uma espécie similar altamente oxidada correspondente ao intermediário catalítico da hemoproteína peroxidase. No caso de porfirinas de ferro, supõem-se que o intermediário ativo oxidado é um composto ferro-oxo (semelhante à espécie ferrilporfirina π -cátion já mencionada), e no caso de porfirinas de manganês, a espécie oxidativa é uma porfirina oxomanganês(V)⁽³⁶⁾.

Metaloporfirinas suportadas têm sido extensivamente estudadas como modelos de heme proteínas transportadoras de oxigênio (hemoglobina e mioglobina) e de heme proteínas que atuam nos processos oxidativos (peroxidases, catalases e citocromo P-450). Metaloporfirinas ancoradas em suportes sólidos podem ter uma marcante influência na química desses sistemas, pois como já mencionado, o suporte pode fornecer o local e o ambiente adequado de reação podendo levar a um sítio isolado da espécie ativa do catalisador (melhorando a estabilidade do catalisador), além da fácil separação dos produtos⁽²³⁾.

Shimada e colaboradores têm usado metaloporfirinas comercialmente disponíveis como modelos de enzimas para degradar lignina⁽³⁶⁾.

Dolphin e colaboradores têm sintetizado e usado metaloporfirinas como catalisadores biomiméticos para oxidar ligninas. Observou-se que a substituição de átomos de cloro nos anéis meso-arilafenila fornece uma proteção estérea, aumentando a estabilidade das porfirinas frente ao excesso de oxidantes. A introdução de haletos na periferia das porfirinas geram um catalisador mais resistente e aumenta o potencial redox do centro metálico⁽³¹⁻³⁶⁾.

II OBJETIVOS

II-1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de porfirinas imobilizadas em sílica gel funcionalizada.

Caracterização e estudo da atividade catalítica da ferro(III)tetracarboxifenil porfirina ligada covalentemente em sílica gel funcionalizada.

II-2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

II-2.1 Funcionalização da sílica gel com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano

Funcionalizar a sílica gel pura com o grupo orgânico 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS) (Figura 9) servindo como suporte para imobilização da tetracarboxifenilporfirina (TCPP) (Figura 10), bem como, determinar a concentração e confirmação dos grupos aminopropila funcionalizados em sílica gel por análise química elementar de C, H e N, análise térmica, medidas de condutividade elétrica, medidas de área superficial (BET), método micro kjeldhal e espectroscopia de absorção na região de infravermelho.

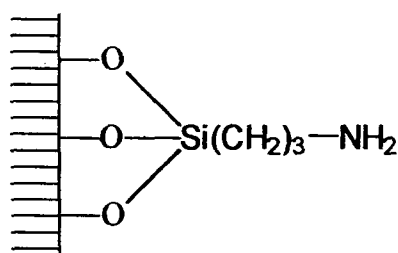


Figura 9 – Sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano

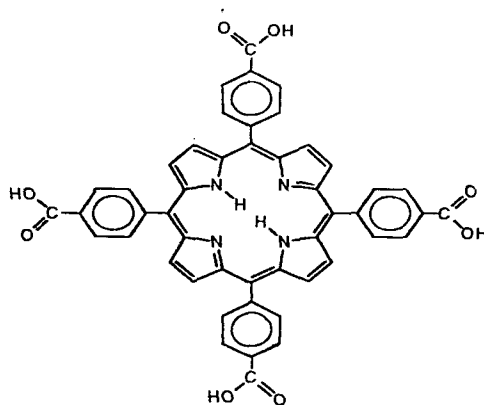


Figura 10 – Tetracarboxifenilporfirina (TCPP)

II-2.2 Imobilização por ligação covalente da tetracarboxifenilporfirina (TCPP) em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS)

Imobilizar a tetracarboxifenilporfirina (TCPP) em sílica gel funcionalizada por ligação covalente do tipo peptídica entre o grupo carboxifenila da porfirina e o grupo aminopropila da sílica gel funcionalizada, utilizando o método descrito por Merrifield⁽³⁷⁾.

Confirmar a existência da ligação covalente entre a porfirina e o grupo aminopropila da sílica gel funcionalizada bem como a eficiência do catalisador dicitcloexilcarbodiimida (DCHC) na formação desta ligação através da reação com o reagente orgânico 4-dimetilaminopiridina (DMAP).

Determinar a concentração e confirmar a imobilização da porfirina na sílica funcionalizada por análise química elementar de C, H e N, análise térmica, espectroscopia eletrônica UV-Vis e espectroscopia de absorção de infravermelho.

II-2.3 Metalção da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada

Metalar com íons Fe(III) a porfirina ligada covalentemente à sílica gel funcionalizada para obtenção do catalisador SF-FeTCPP, bem como fazer a sua

caracterização por análise química elementar de C, H e N, espectroscopia eletrônica UV-Vis, análise térmica, espectroscopia de absorção atômica de ferro, espectroscopia na região de infravermelho e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

II-2.4 Acetilação da superfície da sílica gel funcionalizada

Otimizar sistemas catalíticos envolvendo a ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada através de proteção da matriz inorgânica usada como suporte. Tal proteção deve minimizar reações secundárias que possam acontecer na superfície da sílica e diminuir a capacidade catalítica do sistema.

II-2.5 Estudo da atividade catalítica da ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada

Estudar a atividade catalítica da ferro(III)tetracarboxifenilporfirina, imobilizada na sílica gel funcionalizada, em reações de oxidação de substratos orgânicos, cicloexano e cicloexeno, utilizando iodosobenzeno (PhIO) como doador de oxigênio, acompanhada por cromatografia gasosa pelo método de padronização interna.

II-2.6 Estudos preliminares da ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada como modelo da enzima lignina peroxidase frente a reação de oxidação da o-dianisidina

Estudar a atividade catalítica da ferroporfirina imobilizada em sílica gel em reações de dimerização da o-dianisidina por peróxido de hidrogênio e iodosobenzeno.

III PARTE EXPERIMENTAL

III-1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais e seus respectivos tratamentos estão descritos nos itens seguintes:

III-1.1 Tolueno seco⁽³⁸⁾

Em um béquer de 1000 mL imerso em banho de gelo foi adicionado tolueno (Vetec P.A.) tratado com ácido sulfúrico concentrado, até a obtenção de uma solução completamente incolor para a fase aquosa.

O tolueno submetido ao tratamento ácido foi transferido para um funil de decantação sendo então separada a fase orgânica da fase aquosa ácida. A fase orgânica (tolueno) foi lavada com água destilada, em seguida com NaOH 5% e novamente com água destilada até pH neutro. Foi então acrescentado CaCl_2 anidro sólido, deixado em repouso por 3 horas e filtrado para remoção de CaCl_2 .

O tolueno foi refluxado por 1 hora e finalmente separado por destilação simples. Este foi armazenado em frasco limpo e seco, contendo pequena quantidade de peneira molecular 4 Å pré-ativada.

O solvente seco foi utilizado na reação de obtenção da sílica funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano.

III-1.2 Purificação de Etanol⁽³⁸⁾

Em um balão de fundo redondo conectado a um sistema de refluxo, foram colocadas aparas de magnésio (5g) (previamente limpas pelo tratamento com ácido

nítrico 5%)^a, iodo (0,5 g) e álcool etílico absoluto 99,5% (75 mL). A mistura foi aquecida até que a coloração do iodo desaparecesse. Em seguida foi adicionado etanol absoluto (400 mL) e a mistura foi deixada em refluxo por mais 30 minutos. O solvente então foi destilado e armazenado em frasco limpo e seco contendo peneira molecular de 4 Å pré-ativada.

O etanol seco obtido foi utilizado na lavagem da sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano.

III-1.3 Cicloexano⁽³⁸⁾

O cicloexano foi lavado várias vezes com ácido sulfúrico concentrado, até a obtenção completa de uma solução incolor. Em seguida foi transferido para um funil de decantação sendo separado do solvente. Este foi lavado com água destilada, em seguida com solução de carbonato de sódio 10% e novamente com água destilada até pH neutro.

O solvente foi destilado em sistema convencional contendo no balão receptor cloreto de cálcio anidro com a finalidade de secar o solvente. Após purificação, foi armazenado em frasco limpo e seco contendo peneira molecular de 3 Å pré-ativada.

O cicloexano obtido foi utilizado nas reações de oxidação.

III-1.4 Cicloexanol, Cicloexanona e Octanol

Estes reagentes (Aldrich) foram destilados à pressão reduzida e armazenados em frascos secos e limpos contendo peneira molecular de 3 Å previamente ativada.

^a Tratamento de Apara de Magnésio:

Em um béquer de 250 mL foram colocados aparas de magnésio (12 g) e 100 mL de solução de ácido nítrico 5%. A suspensão foi agitada e o sobrenadante não foi descartado até que todo o magnésio presente no sobrenadante fosse atacado pelo ácido. Sucessivas lavagens com a solução ácida foram realizadas, sendo que este tratamento foi interrompido quando se observou que a camada de oxidação das aparas de magnésio foi removida. As aparas de magnésio foram lavadas com água destilada até pH neutro e secas em estufa a 60°C.

Os líquidos obtidos foram utilizados para preparação da curva de calibração experimental (padronização interna) para as análises cromatográfica dos produtos de oxidação do cicloexano.

III-1.5 Sílica Gel

A sílica Gel (Merck – 60/70-230 mesh) foi ativada em linha de vácuo, por oito horas, sob aquecimento de 150 °C em banho de óleo.

A sílica ativada foi utilizada como suporte nas reações de funcionalização do grupo 3-aminopropiltriétoxissilano e posteriormente nas reações de imobilização da porfirina TCPP.

III-1.6 Cicloexeno⁽³⁹⁾

O cicloexeno foi sintetizado em nosso laboratório pelo aluno de iniciação científica Flávio Luiz Benedito a partir do cicloexanol, com grau de pureza de 93%. Além disso, foi utilizado também o cicloexeno de procedência Aldrich.

O cicloexeno obtido foi utilizado nas reações de epoxidação.

III-1.7 Iodosobenzeno

Sintetizado em nosso laboratório pelos alunos de mestrado André Ricardo Ramos e Renata Kaminski através da hidrólise alcalina do iodosobenzenodiacetato⁽¹⁰⁾. A determinação de sua pureza foi de 85,84% pelo método iodométrico⁽⁴⁰⁾.

O iodosobenzeno obtido foi utilizado como doador de oxigênio nas reações de oxidações catalíticas de cicloexano e de cicloexeno.

III-1.8 Iodobenzeno⁽⁴¹⁾

Sintetizado em nosso laboratório pelo aluno de iniciação científica Flávio Luiz Benedito a partir da anilina com grau de pureza de 87%.

O iodobenzeno obtido foi utilizado para preparação da curva de calibração experimental (padronização interna) para as análises cromatográficas dos produtos de epoxidação do cicloexeno.

III-1.9 Os demais reagentes não foram submetidos a tratamento:

a) 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS)

O reagente 3-APTS (Sigma) foi utilizado na obtenção da sílica gel funcionalizada SF-3APTS.

b) Tetracarboxifenilporfirina (TCPP)

A porfirina TCPP (Aldrich) foi utilizada na reação de imobilização da sílica gel funcionalizada (SF-3APTS).

c) Dicicloexilcarbodiimida (DCHC)

O reagente DCHC (Merck) foi utilizado na reação de imobilização da porfirina TCPP em sílica gel funcionalizada.

d) Cloreto ferroso tetra-hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

O sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma) armazenado em um frasco Schlenk sob argônio e sempre mantido em dessecador, foi utilizado na reação de metalação da porfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada.

e) 4-dimetilaminopiridina (DMAP)

Reagente DMAP (Aldrich) foi utilizado para remoção da porfirina TCPP aderida na sílica gel funcionalizada por ligações eletrostáticas.

f) 3,3'-dimetoxibenzidina (o-dianisidina)

Reagente (Merck) utilizado como substrato modelo de lignina peroxidase.

g) Epoxicicloexano, Cicloex-2-en-1-ol e Cicloex-2-en-1-ona

Estes reagentes (Aldrich) foram utilizados para preparação da curva de calibração experimental (padronização interna) para as análises cromatográficas dos produtos de epoxidação do cicloexeno.

III-2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL

III-2.1 Reação de obtenção da sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano (SF-3APTS)

O método empregado para a funcionalização da sílica gel com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano foi baseado no trabalho de Garcia⁽⁴²⁾: 30 g de sílica gel pura e ativada (seca em linha de vácuo por oito horas, sob aquecimento em banho de óleo a 150°C), foram suspensas em 150 mL de tolueno seco. Em seguida, foram adicionados 10 mL de 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS). A suspensão foi refluxada sob agitação mecânica por vinte e quatro horas, em atmosfera de nitrogênio super seco.

A suspensão foi posteriormente filtrada e a sílica gel funcionalizada foi lavada em extrator Soxhlet, com etanol anidro, durante vinte e quatro horas. Finalmente, a sílica foi isolada por filtração e lavada com etanol e éter anidros.

O excesso de solvente foi eliminado a 80 °C sob vácuo, por seis horas.

Para confirmação da funcionalização, utilizou-se análise química elementar de C, H e N, análise termogravimétrica, medidas de área superficial (método BET), condutividade e kjeldhal.

III-2.2 Reação de imobilização por ligação covalente da porfirina tetracarboxifenilporfirina (H₂T CPP) em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS)

A reação de imobilização de tetracarboxifenilporfirina base livre (H₂T CPP) em sílica gel previamente modificada SF-3APTS (1,30 mmol 3-APTS/g sílica) foi realizada segundo adaptação do método descrito por Merrifield⁽³⁷⁾: em um balão de três bocas de 125 mL adicionou-se a sílica gel funcionalizada - SF-3APTS (2,50 g) que foi suspensa em 25 mL de dimetilformamida (DMF). Em seguida, colocou-se uma solução do catalisador dicioexilcarbodiimida (DCHC) (0,3221 g) dissolvido no mesmo solvente. Finalmente, sobre a suspensão foi colocada lentamente uma solução de tetracarboxifenilporfirina (H₂T CPP) em DMF (0,5002 g). A mistura foi refluxada em banho de óleo, a 140 °C, por oito horas, sob agitação mecânica e em atmosfera inerte.

Depois de isolado, o sólido SF-TCPP foi lavado exaustivamente com DMF, metanol (MeOH) e diclorometano (DCM) em extrator Soxhlet e em seguida lavado com álcool e éter anidros. Tais procedimentos foram realizados para que toda a porfirina aderida fracamente à sílica fosse eliminada. As soluções sobrenadantes foram coletadas quantitativamente em balão volumétrico e analisadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis, para determinação da concentração de porfirina não imobilizada na sílica, que eventualmente possa ter saído durante o processo de lavagem.

Para confirmação da imobilização, o sólido suspenso em tetracloreto de carbono (CCl_4), foi analisado por espectroscopia eletrônica na região do visível utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm.

O excesso de solvente foi eliminado em estufa à 80°C por vinte e quatro horas.

A concentração de porfirina imobilizada na sílica gel funcionalizada (SF-TCPP) foi determinada por análise química elementar de C, H e N, espectroscopia eletrônica UV-Vis e análise térmica (TG).

A concentração da porfirina também foi determinada através de análise por espectroscopia eletrônica UV-Vis de uma solução da sílica SF-TCPP dissolvida em $\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de porfirina foi obtida por comparação da absorção da banda Soret desta solução básica e uma curva padrão previamente determinada (absorção x concentração) da porfirina TCPP em solução de $\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$ conforme descrito no item III-7.5.

III-3 REAÇÃO DE 4-DIMETILAMINOPIRIDINA (DMAP) COM SF-TCPP

Para confirmar a existência de ligação covalente entre a sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) e a porfirina TCPP bem como, a verificação da eficiência do catalisador DCHC na formação desta ligação, os seguintes procedimentos foram adotados:

a) Uma pequena quantidade de sílica SF-3APTS obtida no item III-2.1 (0,1058 g) foi colocada em suspensão com 10 mL de DMF. Sobre a suspensão, foi adicionada lentamente uma solução de porfirina TCPP (0,0213 g) dissolvida em DMF. A suspensão foi mantida em refluxo durante oito horas conforme descrito no item III-2.2. Neste

procedimento, no entanto, não foi utilizado o composto DCHC como catalisador da reação de formação da ligação covalente entre o grupo amino propila da sílica e o grupo carboxila da porfirina⁽³⁷⁾.

Após refluxo, o sólido modificado contendo a porfirina (denominado sólido a) foi lavado exaustivamente em extrator Soxhlet conforme descrito no item III-2.2.

Todos os sobrenadantes de lavagem do sólido foram coletados quantitativamente em balão volumétrico e analisados por espectroscopia eletrônica UV-Vis para monitoramento quantitativo da porfirina que foi removida da sílica durante este processo.

Na tentativa de remover a porfirina fracamente aderida à sílica, 0,1036 g do sólido obtido SF-TCPP sem a presença do catalisador DCHC (sólido a) foi suspenso em solução metanólica de DMAP ($1,30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de tal forma a ter uma proporção DMAP:porfirina igual a 10:1. A suspensão permaneceu sob agitação magnética por oito horas à 40-45 °C.

O sólido (a) foi então lavado exaustivamente em extrator Soxhlet com MeOH e DCM.

As soluções sobrenadantes foram quantitativamente recolhidas em balões volumétricos e analisadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis para determinação quantitativa da porfirina removida da sílica pela ação do DMAP.

b) Paralelamente ao procedimento descrito acima (a), foi realizado uma outra reação com o DMAP utilizando o sólido SF-TCPP contendo a porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada com o catalisador DCHC (0,1020 g) conforme descrito no item III-2.2.

O sólido SF-TCPP acima separado e denominado sólido b, foi suspenso em uma solução metanólica de DMAP com concentração tal para uma proporção DMAP:porfirina igual a 10:1 conforme procedimento descrito no item acima (a).

Os sólidos (a) e (b) obtidos após tratamento com o DMAP foram analisados por espectroscopia eletrônica UV-Vis em CCl_4 e a quantidade de porfirina presente no sólido foi estimada através da determinação da concentração de porfirina removida nos

procedimentos de lavagem. Dados de quantidade de matéria de porfirina retida na sílica gel funcionalizada estão listados na Tabela 15 do item IV-3.2.

III-4 REAÇÃO DE METALAÇÃO DA PORFIRINA IMOBILIZADA EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM ÍONS FERRO(III)

Para a reação de metalação da porfirina covalentemente ligada à sílica obtida no item III-2.2, com íons Fe^{+2} , que posteriormente sofrem oxidação a Fe^{+3} , o sólido SF-TCPP (1,90 g) foi suspenso em 25 mL de DMF em um balão de três bocas de 125 mL. A essa suspensão foi adicionado cloreto ferroso tetra-hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Sigma) (0,8068 g). A suspensão foi mantida à 140 °C, em banho de óleo por quatro horas, sob agitação mecânica e atmosfera inerte.

A sílica foi filtrada e lavada exaustivamente em extrator Soxhlet, com DMF, MeOH, DCM e, finalmente com álcool e éter anidros. Os sobrenadantes das soluções foram monitorados por espectroscopia eletrônica UV-Vis.

O espectro eletrônico da sílica suspensa em CCl_4 não mostrou claramente as bandas características da porfirina metalada. Neste espectro não se observou definição da região entre 400-700 nm visto que o excesso de íons ferro(III) presentes na sílica deixavam a sílica extremamente turva no CCl_4 .

Para a retirada do excesso de íons Fe(III) aderidos à superfície da sílica SF-FeTCPP, esta foi lavada várias vezes com solução de HCl 5%. No sobrenadante de lavagem foi detectado a presença de íons Fe^{+3} através da coloração característica com solução de tiocianato de sódio⁽⁴⁰⁾. O sólido foi lavado até o desaparecimento dessa coloração no sobrenadante de lavagem. Após lavagem com ácido, a sílica foi lavada com água destilada até pH neutro, bem como com MeOH e CCl_4 para a retirada de qualquer porfirina que pudesse ser desancorada neste procedimento. Os sobrenadantes orgânicos e aquosos também foram monitorados por espectroscopia eletrônica UV-Vis e não foi detectado traços de ferroporfirina removida durante a eliminação do ferro.

O material foi seco em estufa à 80 °C por vinte e quatro horas e acondicionado em dessecador.

A metalação de porfirina ligada à sílica, foi confirmada por espectroscopia na região do visível, suspendendo-se o material em CCl_4 , utilizando uma célula de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm. A concentração de ferro presente na porfirina após a metalação foi determinada por espectroscopia de absorção atômica.

III-5 ACETILAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SÍLICA⁽⁴³⁾

Para a proteção dos grupos amino propila livres remanescentes da imobilização da porfirina na superfície da sílica, o sólido SF-FeTCPP (0,200 g) foi suspenso em 25 mL de tetra-hidrofurano (THF) seco e 150 μL de piridina anidra foi adicionada. A mistura foi resfriada a 0 °C e, então, 20 μL de cloreto de acetila foi adicionado gota a gota. O sistema manteve-se à temperatura ambiente, sob agitação magnética por vinte e quatro horas.

A sílica acetilada foi, então, lavada com pequenas frações de MeOH, DCM (previamente acidificado pelo borbulhamento de ácido clorídrico gasoso) e finalmente com acetona e éter etílico.

O sólido foi seco a 80 °C em estufa por vinte e quatro horas.

O sólido resultante foi submetido a análise química elementar de carbono e espectroscopia eletrônica UV-Vis.

III-6 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO TENDO METALOPORFIRINAS COMO CATALISADORES

III-6.1 Reações de oxidação de cicloexano por iodosobenzeno (PhIO) catalisadas por metaloporfirina (FeTCPP) imobilizada em SF-3APTS

As massas do catalisador SF-FeTCPP e do doador de oxigênio (PhIO) utilizadas nas reações de oxidação do cicloexano foram determinadas e pesadas baseados nas concentrações de porfirina na sílica fornecidas pela análise química elementar de C, H e N, espectroscopia eletrônica UV-vis, análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção atômica ($5,35 \times 10^{-5}$ mol FeTCPP/g sílica).

Em um de frasco de vidro de 2,00 mL (Wheaton), acoplado com septo de silicone faceado com teflon, foram adicionados o catalisador SF-FeTCPP (massas na faixa de 0,0100 g) e o iodobenzeno (massas na faixa de 0,0010 - 0,0100 g) cujo grau de pureza foi previamente determinado^b. A mistura dos sólidos foi desaerada com argônio durante 15 minutos. Com o auxílio de microseringas Hamilton, foram adicionados 300 µL de acetonitrila (ACN) e 150 µL de cicloexano previamente tratados. Em seguida, o frasco de reação foi imerso em um banho de gelo e a reação se processou por 3 horas, na ausência de luz sob agitação magnética.

Além das condições citadas acima, foram efetuadas reações com outras condições:

a) foram testados outros solventes para as reações de oxidação do substrato cicloexano como: diclorometano DCM (300 µL) e misturas de solventes ACN/DCM na proporção 1:1 (150 µL ACN: 150 µL DCM).

b) foram efetuadas reações nas mesmas condições sob agitação por ultra-som.

Transcorrido o tempo de reação, esta foi inibida com a adição de 50 µL de solução saturada de sulfito de sódio em acetonitrila.

Os produtos de reação contidos no frasco de reação foram extraídos do meio da sílica da seguinte maneira: com o auxílio de microseringas, foi retirado todo o sobrenadante da reação e transferido para um frasco calibrado de 1,00 mL vedado com tampa e imerso em banho de gelo. Foi adicionado ao frasco de reação uma alíquota de 100 µL do solvente previamente escolhido (ACN, DCM ou mistura ACN:DCM na proporção de 1:1) e a suspensão ficou sob agitação magnética por 5 minutos, e após decantação sob centrifugação, o sobrenadante foi transferido (com o auxílio de microseringas) para o frasco calibrado de 1,00 mL que estava imerso em banho de gelo. Esse procedimento foi repetido até se completar o volume desse frasco.

Uma alíquota de 500 µL deste extrato foi retirada e transferida para outro frasco de vidro de 2,00 mL (Wheaton) com tampa onde foi adicionado 50 µL de solução do padrão interno n-octanol em acetonitrila ($1,036 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Esta solução foi

^b Grau de Pureza do PhIO 85,84%

analisada por cromatografia gasosa e foi determinada a quantidade dos produtos formados em reação.

As reações controle (branco) foram realizadas segundo o mesmo procedimento descrito acima, exceto pela ausência do catalisador SF-FeTCPP.

A cada término de reação foi realizada a reciclagem do catalisador, o qual foi lavado exaustivamente com metanol (alíquotas de 500 μ L), a fim de se retirar traços de iodosobenzeno que não reagiu. O catalisador foi seco em estufa e armazenado para posterior estudo de reutilização.

III-6.2 Reações de oxidação do cicloexeno por iodosobenzeno (PhIO) catalisadas por metaloporfirina (FeTCPP) imobilizada em SF-3APTS

As reações de epoxidação do cicloexeno por iodosobenzeno (PhIO) catalisadas por metaloporfirina (FeTCPP) suportada em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) foram realizadas nas mesmas condições otimizadas para a SF-FeTCPP na oxidação do cicloexano pelo PhIO descrita no item III-6.1.

Foram utilizadas massas de catalisador SF-FeTCPP na ordem de 0,0100 g e iodosobenzeno na ordem de 0,0100 - 0,0040 g.

Foi utilizado 300 μ L de solvente DCM e 150 μ L de substrato cicloexeno.

Foram testados também outros solventes para as reações de epoxidação do substrato cicloexeno como: acetonitrila (300 μ L) e misturas de solventes ACN/DCM na proporção 1:1 (150 μ L ACN: 150 μ L DCM).

A extração dos produtos de epoxidação foi efetuada conforme descrito no item III-6.1, sendo que 2,00 mL do extrato foi obtido.

Os produtos de reação foram também analisadas por cromatografia gasosa.

III-6.3 Estudo da reação de dimerização de o-dianisidina por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e iodosobenzeno (PhIO) catalisada por metaloporfirina suportada

Foi realizado um estudo qualitativo da possibilidade de utilização da metaloporfirina (FeT_CPP) suportada em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS), como modelo da enzima lignina peroxidase. Devido à baixa especificidade, essa enzima possui capacidade de oxidar uma variedade de compostos xenobióticos, dentre eles compostos aromáticos fenólicos e não fenólicos⁽³⁴⁾.

Como substrato modelo desse sistema, foi utilizado a o-dianisidina e para promover sua reação de dimerização oxidativa foram utilizados os oxidantes PhIO e H_2O_2 . A reação foi efetuada na presença de SF-FeT_CPP, SF-3APTS e sem catalisador.

Como descrição geral do experimento temos:

Em uma célula espectroscópica, foi adicionado uma solução metanólica de o-dianisidina (cerca de $4,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}) e seu espectro de UV-Vis foi registrado. Em seguida, foi adicionado o sólido de metaloporfirina suportada em sílica funcionalizada (SF-FeT_CPP) (cerca de 0,010 g) e rapidamente sobre esta suspensão foi adicionado um volume conhecido de uma solução de peróxido de hidrogênio ($1,0 \times 10^{-1}$ mol L^{-1}) dissolvido em água deionizada. (Foi utilizado também em outra reação iodosobenzeno sólido (0,0010 g).

Esta suspensão foi agitada manualmente por 2 minutos e foi deixada por mais 3 minutos em descanso para que a sílica se depositasse no fundo da célula. Em seguida, o espectro de UV-Vis da solução sobrenadante foi registrado. O tempo foi monitorado com o auxílio de um cronômetro. Esse procedimento foi repetido até se completar o tempo de aproximadamente 60 minutos de reação.

Transcorrido esse tempo, em algumas reações a suspensão foi agitada magneticamente por 30 minutos e foi deixada em repouso por 15 minutos. Logo após, foi registrado o espectro de UV-Vis da solução sobrenadante.

Paralelamente a este procedimento, foram realizadas duas reações controle (branco).

a) a primeira reação controle foi realizada nas mesmas condições acima descritas. No entanto, não foi utilizado o catalisador SF-FeTCPP e a solução foi agitada magneticamente.

b) a segunda reação controle também foi realizada nas mesmas condições descritas acima, no entanto, como catalisador da reação foi utilizada a sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) (0,0102 g) sem a porfirina e a suspensão foi agitada manualmente.

III-7 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE SÍLICA FUNCIONALIZADA E DE PORFIRINA

III-7.1 Determinação da quantidade de nitrogênio na sílica funcionalizada (SF-3APTS) - método condutométrico

A sílica gel funcionalizada com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano (obtida no item III-2.1), foi analisada pelo método condutométrico⁽⁴⁴⁾, utilizando um condutivímetro modelo LF 37 LEITFÄHIGKEIT.

Em um sistema termostatizado a 20 °C conforme esquematizado na Figura 11, foi adicionada uma massa conhecida de sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) (~0,200 g) suspensa em 25 mL de água deionizada, e a condutividade da suspensão foi medida. Em seguida, a suspensão foi titulada com uma solução previamente padronizada de ácido clorídrico 0,01003 mol L⁻¹ sob agitação magnética. A cada volume (mL) do ácido clorídrico adicionado, a condutividade era medida e anotada. A titulação foi encerrada quando todo grupo amino propila contido na sílica gel foi completamente neutralizado com a solução ácida. Tal neutralização foi verificada pelo perfil do gráfico obtido entre a concentração do volume de HCl adicionado versus condutividade. Esta análise foi feita para três amostras de sílica.

A quantidade de nitrogênio para cada amostra analisada, foi calculada através do volume de HCl gasto na titulação, obtido da curva de titulação. O resultado foi expresso em mmol de grupos amino por grama de sílica, conforme descrito na Tabela 2 do item IV-1.2.1.

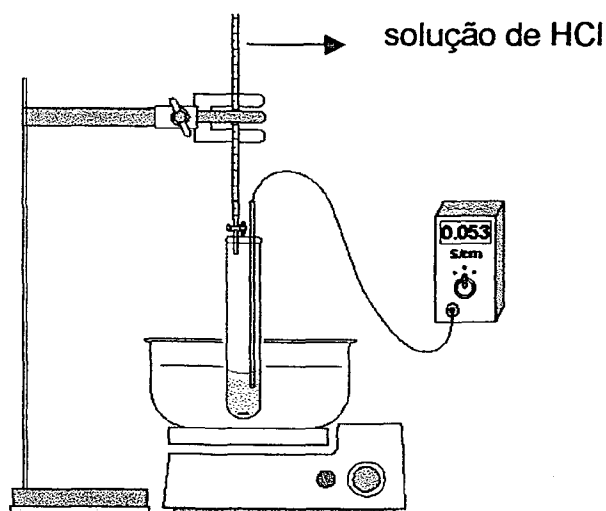


Figura 11 – Desenho esquemático da aparelhagem utilizada na titulação da sílica gel funcionalizada pelo método condutométrico.

III-7.2 Determinação de nitrogênio total na sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) - método micro kjeldhal

Para determinação quantitativa de nitrogênio total na sílica funcionalizada por grupos amino propila, foi utilizado o método micro kjeldhal adaptado segundo metodologia de VOGEL⁽⁴⁰⁾ e AOAC⁽⁴⁵⁾: uma massa conhecida de sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) (~0,350 g), foi pesada e transferida para um balão kjeldhal (amostra + papel). Em seguida foi submetida à digestão ácida, utilizando ácido sulfúrico concentrado (8,0 mL) e uma mistura catalítica de (CuSO₄:K₂SO₄) na proporção 1:2 em massa (1,50 g). Acoplou-se o balão kjeldhal em manta de aquecimento, ligado a um sistema de sucção de gases para eliminar o vapor gerado internamente. O balão kjeldhal foi aquecido lentamente, mantendo sua temperatura a 50 °C por 30 minutos, elevando sua temperatura gradativamente, até que a solução no interior do balão se apresentasse livre de material a ser digerido, tornando-se clara e límpida (em tom azul-esverdeado).

Com o balão kjeldhal frio, foram adicionados 10 mL de água destilada sob agitação da solução. Em seguida o balão kjeldhal (A) foi conectado a um conjunto de destilação conforme esquematizado na Figura 12.

Solução de NaOH 40% foi adicionada ao funil da aparelhagem (B), e a torneira de teflon do funil (C) foi aberta vagarosamente deixando a solução alcalina escorrer lentamente dentro do balão kjeldhal, até o aparecimento de uma solução escura. A mistura foi destilada pelo aquecimento do balão kjeldhal (A).

Um erlenmeyer foi conectado à saída do condensador (D) contendo 25 mL de solução de ácido sulfúrico $0,1063 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente padronizado). Posteriormente o excesso da solução ácida foi titulado com uma solução padrão de NaOH $0,1046 \text{ mol L}^{-1}$, usando algumas gotas de vermelho de metila como indicador. Esta análise foi repetida para três amostras de sílica.

Paralelamente a este procedimento, foi efetuada uma análise (prova em branco) sem sílica gel funcionalizada somente com o papel utilizado para embrulhar a amostra nas mesmas condições acima descritas.

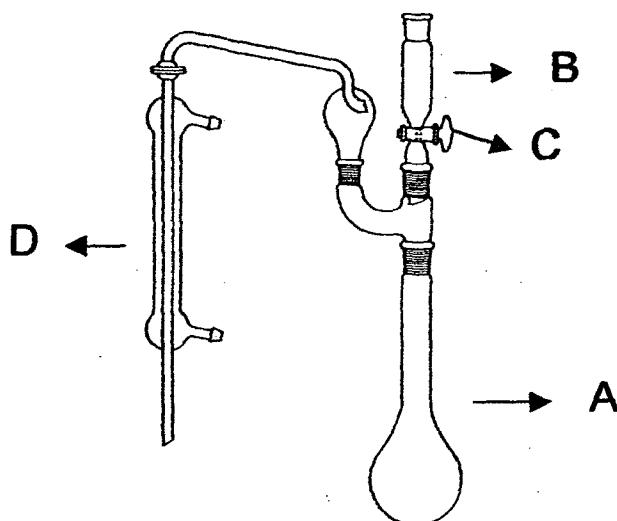


Figura 12 – Desenho esquemático do aparelho micro kjeldhal⁽⁴⁰⁾

III-7.3 Determinação da área superficial específica através de isotermas de adsorção (método BET)

As áreas superficiais específicas dos materiais sílica pura, SF-3APTS, SF-TCPP, SF-FeTCPP foram obtidos pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET)⁽⁴⁶⁾.

Este método consiste na determinação do volume de nitrogênio adsorvido ao sólido a diversas pressões (1,2; 1,5 e 1,8 atm) sob temperatura do nitrogênio líquido. As medidas foram feitas num medidor de superfície FLOW SORB 2300 da Micromeritics Instrument Corporation do Instituto de Química – UNICAMP.

III-7.4 Determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) da porfirina TCPP

Preparou-se uma solução estoque de porfirina TCPP (Aldrich) (0,0103 g) no solvente desejado. Diluiu-se alíquotas desta solução e registrou-se espectros de UV-Vis destas diluições em célula de quartzo de 0,5 cm de caminho óptico. A partir dos dados de absorbância obtidos calculou-se o coeficiente de absorvidade molar da porfirina TCPP para os comprimentos de onda desejados, utilizando-se a lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon c b \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

A = absorbância

ϵ = absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)

c = concentração da solução (mol L^{-1})

b = comprimento do caminho óptico através da amostra

III-7.5 Determinação espectrofotométrica da concentração da porfirina TCPP immobilizada em SF-3APTS

Inicialmente, registrou-se os espectros de absorção na região visível da TCPP pura (0,0100 g) dissolvida em solução de NaOH 2 mol L⁻¹, obtendo-se quatro bandas (λ máx. = 410; 526; 564-566; e 652-656 nm). Construiu-se então, as curvas analíticas de

absorbância x concentração das soluções alcalinas de TCPP pura, num intervalo de $3,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, na região de 410; 526; 564-566 e 652-656 nm.

Em seguida, preparou-se uma nova solução de SF-TCPP (0,0107 g) dissolvida em NaOH 2 mol L⁻¹ em balão volumétrico de 10 mL, determinando-se a concentração da TCPP imobilizada com base nas curvas analíticas.

Os espectros eletrônicos de absorção na região UV-Vis foram registrados de 200 a 800 nm, usando um Espectrofotômetro HP8452 A Diode Array.

III-7.6 Análise química elementar (AQ)

A análise química elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos materiais modificados: SF-3APTS, SF-TCPP, SF-FeTCPP e SF-FeTCPP acetilado, foram realizadas e os resultados desta análise foram expressos em % de C, N e H em massa, presentes nestes materiais sólidos.

As análises químicas foram realizadas utilizando um equipamento PERKIN ELMER 240C no Instituto Tecnológico Central de Pesquisa e Desenvolvimento LACTEC.

III-7.7 Espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

Foi efetuada a dosagem do metal ferro presente nas amostras SF-FeTCPP obtida no item III-4 através da espectrofotometria de absorção atômica. Uma massa conhecida de SF-FeTCPP (~ 0,015 g), foi levada a digestão ácida com HF e HNO₃ sob aquecimento até a total destruição da amostra. Em seguida transferiu-se quantitativamente essa solução para uma balão volumétrico de polietileno de 25 mL.

A solução foi analisada em chama de ar-acetileno utilizando um Espectrofotômetro PERKIN ELMER 4100-1319 no Instituto Tecnológico Central de Pesquisa e Desenvolvimento LACTEC.

Os resultados desta análise foram expressos em mg/L de metal em massa.

III-7.8 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais de sílica pura e sílicas modificadas (SF-3APTS, SF-TCPP, SF-FeTCPP e SF-FeTCPP acetilado) foram analisadas na região de 4000-500 cm^{-1} . As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr), com relação aleatória de massa, buscando obter o melhor espectro possível, adequando as relações de massa às variações de concentração de porfirina nestes sólidos (aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr).

Os espectros de infravermelho foram registrados num equipamento BOMEM-MICHELSON – Série MB, no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

III-7.9 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros das amostras no estado sólido foram registrados à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (77K). As amostras foram inseridas em tubo de quartzo, sendo esses rigorosamente limpos para evitar contaminações no equipamento ou na amostra, por íons paramagnéticos.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram registrados no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando um Espectrômetro BRUKER ESP 300E, em banda X (9,5 GHz).

III-7.10 Análise térmica (AT)

As curvas termogravimétricas dos materiais SF-3APTS, SF-TCPP e SF-FeTCPP e da TCPP pura foram obtidos submetendo-se cada amostra (4-15 mg) a um aquecimento entre 20 e 950 °C sob atmosfera estática de ar, com velocidade de aquecimento de 5 °C por minuto, em cadinho de Al_2O_3 de 0,25 mL.

As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando um equipamento de Análise Térmica NETZSCH – STA 409 EP.

III-8. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO CATALISADAS POR METALOPORFIRINAS

III-8.1 Determinação dos produtos de reação por cromatografia a gás

Os produtos presentes nos extratos dos sobrenadantes das reações de oxidação foram analisados em um cromatógrafo Shimadzu GC-14B com detector de ionização de chama, acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Foi empregada uma coluna capilar J W Scientific – DBWax de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme. As condições de operação do cromatógrafo são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de operação do cromatógrafo

Fluxo de ar	300 mL min ⁻¹
Fluxo de hidrogênio	28 mL min ⁻¹
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura no detector	300 °C
PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA (RAMPA TRIPLA)	
Temperatura inicial	35 °C
Temperaturas finais	70 e 200 °C
Tempo inicial	3 min
Tempos finais	5 e 2 min
Taxa inicial de elevação de temperatura	3 °C min ⁻¹
Taxa final de elevação de temperatura	30 °C min ⁻¹

Foram injetados volumes conhecidos (alíquotas de 1-3 μL) e a determinação dos rendimentos dos produtos foi realizada pelo método da adição do padrão interno (n-octanol). Os rendimentos foram calculados através da razão entre as áreas dos produtos (cicloexanol e cicloexanona no caso da hidroxilação do cicloexano e epoxicicloexano, cicloex-2-en-1-ol e cicloex-2-en-1-ona no caso da epoxidação do cicloexeno) e a do padrão interno. Os valores foram multiplicados pelos fatores de

correção determinados pela padronização interna. Os rendimentos dos produtos de hidroxilação e epoxidação foram calculados com base na quantidade de PhIO utilizado.

Foram realizadas três injeções para cada amostra e os volumes foram anotados, para os cálculos de concentração.

III-8.2 Padronização interna

Hidroxilação do Cicloexano: Foram preparadas soluções estoques de cicloexanol, cicloexanona e n-octanol em ACN, grau espectroscópico, com concentrações próximas de $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sendo as massas de cada substrato cuidadosamente determinadas em balança analítica. A partir das mesmas foram preparadas várias diluições contendo concentração fixa de n-octanol e concentrações variáveis e conhecidas de cicloexanol e cicloexanona. As diluições foram feitas tomando-se alíquotas de cada uma das soluções estoques com o auxílio de microsseringa e transferindo-se as mesmas para balões volumétricos de 10 mL (previamente aferido), completando-se o volume com ACN (grau espectroscópico). Alíquotas de cerca de $1,50 \mu\text{L}$ foram analisadas por cromatografia a gás e as áreas dos picos foram determinadas. Foram construídas as curvas de calibração para os sistemas cicloexanol/n-octanol e cicloexanona/n-octanol, a partir da relação de áreas (produto/padrão) em função das relações de massa (produto/padrão), que fornecem a equação da reta usada na quantificação dos produtos da reação de oxidação do cicloexano.

Epoxidação do Cicloexeno: Foram preparadas soluções estoques de epoxicicloexano, cicloex-2-en-1-ol, cicloex-2-en-1-ona, iodobenzeno e n-octanol em diclorometano (grau espectroscópico) com concentrações semelhantes a $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item III-7.12. As curvas de calibração foram obtidas a partir dos sistemas epoxicicloexano/n-octanol, cicloex-2-en-1-ol/n-octanol, cicloex-2-en-1-ona/n-octanol e iodobenzeno/n-octanol, a partir da relação de áreas (produto/padrão) em função das relações de massas (produto/padrão), que

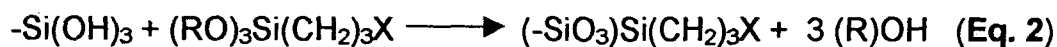
fornecem a equação da reta usada na quantificação dos produtos da reação de epoxidação do cicloexeno.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV-1 OBTENÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

IV-1.1 Funcionalização da sílica gel (SF-3APTS)

A sílica gel é um exemplo de sólido inorgânico que apresenta em sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) e uma vasta população de grupos silanóis (Si-OH) cobrindo toda a sua superfície⁽²⁵⁾. Modificações na superfície podem ser feitas através da reação destes grupos silanóis com um agente modificador, um reagente denominado silano, representado por $((RO)_3Si(CH_2)_3X)$, conforme esquematizado na equação da reação 2:



A aplicabilidade dos silanos é determinada pela reatividade dos grupos situados no extremo da cadeia orgânica, sendo X representado por (Cl, SH, NH₂, NCO, etc.), e R normalmente um radical alquila (grupos metilenos) ligado ao átomo de silício. Silanos com tais grupos reagem facilmente com substratos hidroxilados, e como resultado dessa reatividade, forma-se uma ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície hidroxilada de um suporte, com eliminação do correspondente álcool⁽²⁷⁾.

Como os sítios de Brønsted respondem pela reatividade da sílica, é desejável que os grupos silanóis estejam livres de possíveis interações antes de se efetuar quaisquer reações. Assim, uma operação importante, consiste na ativação da superfície da sílica mediante aquecimento, a fim de se retirar as moléculas de águas fisissorvidas (interações provenientes do tipo van der Waals). No entanto, alguns cuidados devem ser tomados porque temperaturas acima de 200 °C acarretam a condensação dos grupos silanóis, produzindo água, com conseqüente desidratação da sílica, tornando-a pouco reativa⁽²⁵⁾.

Neste trabalho, primeiramente foi sintetizada a sílica gel quimicamente modificada com o agente modificador 3-aminopropiltrióxissilano (3-APTS), e em

Tabela 2 – Resultados da determinação da concentração da sílica gel imobilizada com grupos 3-aminopropiltriétoxissilano (SF-3APTS).

Métodos	% CARBONO	% NITROGÊNIO	mmol grupos 3-APTS/g sílica
Análise Química	4,90	1,70	1,36(C) ; 1,21(N)
Kjeldhal		1,60	1,14
Análise Térmica	4,75	1,84	1,32
Condutividade		1,16	0,83

Cálculo Teórico para a SF-3APTS

C_{mínimo} = 4,47%

N_{mínimo} = 1,74%

Através das diferentes técnicas, foi possível determinar o grau de funcionalização do grupo modificador (3-APTS) em sílica gel, atingindo um valor médio de 1,30 mmol de grupos orgânicos ligados por grama de sílica pelas análises química e térmica. A seguir, serão detalhadas as diversas análises efetuadas com a sílica funcionalizada na tentativa de determinar a concentração de grupos funcionalizantes na sua estrutura.

a) Análise térmica

As medidas de análise térmica (termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)) foram realizadas com o objetivo de se obter informações sobre a estabilidade térmica do grupo orgânico 3-aminopropiltriétoxissilano funcionalizado na sílica gel. Além disso, através da curva de TG foi possível determinar o valor de perda de massa referente aos grupos orgânicos funcionalizadores da sílica, o qual foi transformado em valores de mmol de grupos funcionalizados/g de sílica, conforme apresentado na Tabela 2. O detalhamento de tal cálculo está apresentado no Apêndice 1.

A Figura 14, ilustra o termograma de decomposição da sílica modificada quimicamente pelo grupo 3-aminopropiltriétoxissilano.

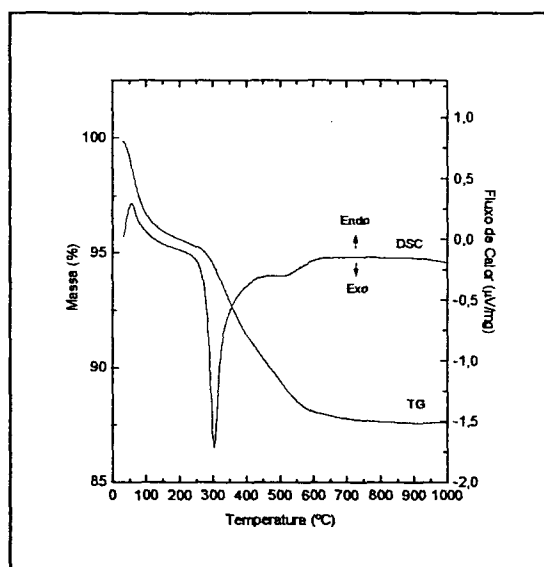


Figura 14 – Curva de análise térmica, TG e DSC, para decomposição da sílica gel modificada com o grupo 3-APTS.

Tabela 3 – Resultados obtidos na análise térmica da sílica gel funcionalizada.

Faixa de T °C	Atribuição	ΔH do processo	% perda massa
40 - 100	perda de água	Endotérmico	3,5
100 - 400	perda do grupo 3- APTS	Exotérmico	7,4
400 - 1000	perda OH	Exotérmico	-

A sílica modificada com o grupo orgânico 3-APTS apresentou curva de AT (Figura 14) com processo endotérmico de perda de massa cerca de 3,5% entre 40 e 100 °C, correspondente a perda de umidade adsorvida na superfície da sílica. Foi observado na faixa de 100 a 400 °C outra curva de AT, esta bem mais intensa, atribuída ao processo exotérmico de perda de massa, cerca de 7,4% relacionada a queima da matéria orgânica originada pelo grupo organofuncional. Na curva de ΔT referente à análise de DSC foi possível observar um processo endotérmico em torno de 540 °C referente à condensação de grupos silanóis⁽²⁵⁾.

Tal perda de massa (7,4%) corresponde à queima de matéria orgânica do grupo 3-APTS sendo 4,75% de carbono, 1,84% de nitrogênio e 0,95% de átomos de

hidrogênio. Conhecendo a massa molecular do composto 3-APTS foi possível determinar a quantidade de grupos funcionalizados por grama de sílica (1,30 mmol de grupos funcionalizados por grama de sílica) conforme detalhado na Tabela 2 e no Apêndice 1.

b) Método micro kjeldhal

O método micro kjeldhal adaptado e descrito no item III-7.2, foi fundamentado na transformação do grupo amino presente na sílica gel a sulfato de amônio mediante digestão ácida com ácido sulfúrico concentrado e uma mistura catalítica de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ na proporção de 1:2 com o objetivo de aumentar a temperatura de ebulição do ácido sulfúrico. A reação está representada na equação 3:



Em seguida, foi adicionado 10 mL de água destilada ao balão kjeldhal contendo o sal de amônio e este foi acoplado a um sistema de destilação (Figura 12) sendo alcalinizada com hidróxido de sódio 40% para liberação da amônia, conforme representado na equação 4.



A amônia expelida quantitativamente foi dissolvida numa solução de H_2SO_4 padronizada (H_2SO_4 0,1063 mol L^{-1}) adicionando algumas gotas do indicador vermelho de metila. O excesso deste ácido que não reagiu com a amônia produzida na reação, foi titulado com uma solução padrão de hidróxido de sódio 0,1046 mol L^{-1} , representado na equação 5.



Foi efetuado sob as mesmas condições uma análise sem sílica (reação controle).

A quantidade de nitrogênio total contido na amostra foi determinada pela diferença entre a amostra (contendo a sílica) e a reação controle (sem a sílica), sendo transformado para valores de mmol de grupos funcionalizados/g de sílica (1,60% átomos de nitrogênio que corresponde a 1,14 mmol de funcionalização por grama de sílica) apresentado na Tabela 2. O detalhamento deste cálculo está presente no Apêndice 2.

c) Método condutométrico

Outro método utilizado para determinação da concentração de grupo amino na superfície de sílica gel realizado neste trabalho foi o método condutométrico descrito no item III-7.1. Nesse método, a sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) suspensa em água deionizada foi titulada com uma solução padrão de HCl 0,01003 mol L⁻¹ sendo construída uma curva de titulação da condutividade versus volume de HCl adicionado, como pode ser observado na Figura 15.

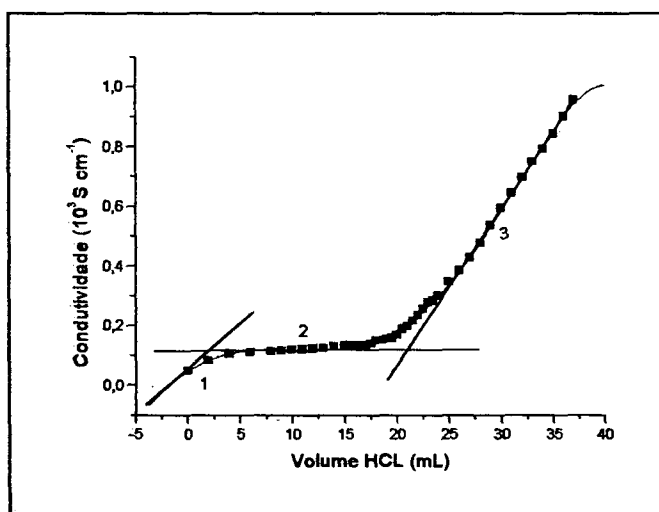


Figura 15 – Curva de titulação da sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) com HCl.

Antes de iniciar a titulação, foi medida a condutividade da sílica SF-3APTS suspensa em água e esta apresentou um valor de condutividade de $0,053 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

(Figura 15 – Segmento 1). Após um repouso de 15 minutos, a condutividade da sílica SF-3APTS foi novamente medida, e nenhuma variação de condutividade foi observada. A equação 6 representa a interação da sílica SF-3APTS em água, onde R-NH₂ representa a sílica gel funcionalizada com o grupo aminopropila. Tal interação pode ser atribuída à condutividade observada para este material⁽⁴⁴⁾.



Com o início da titulação, um sal de amina pode ser formado na superfície da sílica gel funcionalizada até a completa neutralização do grupo amino na superfície (Figura 15 – Segmento 2). Foi observado que a condutividade aumentou muito lentamente nesse segmento e a cada mL de ácido adicionado o valor da condutividade foi anotado. A equação 7 representa a reação de neutralização dos grupos OH⁻ que estão ligados aos grupos resultantes da protonação dos grupos amino na superfície.



No segmento 3 da Figura 15, foi observado que a condutividade aumentou significativamente, tal fato evidenciou todo consumo do grupo NH₂ funcionalizado na sílica gel pelo ácido adicionado, restando somente a presença de íons H⁺ e Cl⁻ em solução.

Com o perfil da curva de titulação condutométrica construída, o volume de HCl foi determinado através da intersecção de uma linha reta entre os segmentos 2 e 3. Com essa intersecção foi possível determinar o ponto de equivalência da completa neutralização dos grupos amino na superfície e determinar a concentração de grupos amino funcionalizados na superfície da sílica gel. O detalhamento deste cálculo está apresentado no Apêndice 3.

O resultado da concentração de funcionalização do grupo organofuncional 3-APTS presente em sílica gel dado pelo método condutométrico e apresentado na Tabela 2, mostrou um valor bastante inferior quando comparado com outras análises (1,16% átomos de nitrogênio que corresponde a 0,83 mmol funcionalização/g de sílica).

No método condutométrico, o controle rígido da temperatura é necessário para a boa reprodutibilidade dos resultados. Neste experimento, as medidas de condutividade elétrica deveriam ser efetuadas a uma temperatura constante de 20 °C em um banho termostatizado como recomenda o método. No entanto, o controle da temperatura foi um problema, particularmente, difícil pois não foi empregado um banho termostatizado eficiente.

A condutividade da solução é o resultado do movimento de todos os íons na solução sob a influência de um campo elétrico. Pequenas variações de temperatura podem alterar estas movimentações modificando, portanto, a condutividade⁽⁴⁷⁾.

IV-1.2.2 Determinação da área superficial específica – método BET

Sendo a catálise heterogênea um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e repartição dos poros de um catalisador é importante na interpretação da atividade catalítica⁽⁴⁸⁾. Com base nisso realizou-se a análise da área superficial específica da sílica pelo método de isothermas de adsorção B.E.T. descrito na parte experimental do item III-7.3

Os resultados obtidos na determinação da área superficial específica da sílica gel pura e do material modificado SF-3APTS, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados da determinação da área superficial específica da sílica gel pura e sílica gel funcionalizada.

Amostra	S_0 ($m^2 g^{-1}$)	ΔS_0	V_p (cm^3)	ΔV_p
Sílica gel pura	466	-	107	-
SF-3APTS	301	165	69	38

ΔS_0 = variação da área superficial específica, V_p = volume específico do poro, ΔV_p = variação do volume do poro.

A redução significativa de $165 m^2.g^{-1}$ na área superficial do sólido SF-3APTS comparada com a sílica gel pura, pode evidenciar uma modificação química da superfície, devido à funcionalização com o grupo 3-aminopropiltriétoxissilano. Isto pode ocorrer porque os grupos ancorados que recobrem os poros da superfície da sílica

fazem com que estes sejam menos acessíveis às moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área específica e evidencia também que quanto maior o grau de recobrimento do adsorvente, maior o decréscimo do valor da área superficial. O mesmo comportamento pode ser observado para o volume específico dos poros ⁽⁴⁹⁾.

Com os dados apresentados nas Tabelas 2 e 4 foi possível calcular o grau de funcionalização do grupo aminopropila na superfície da sílica gel, através da quantidade de grupos funcionais ligados à superfície, por unidade de área (densidade superficial de moléculas), a qual pode ser determinada pela equação:

$$d = \frac{N_0 \times N}{S_0} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

d é a densidade superficial de moléculas (molécula/nm²)

N₀ é a quantidade de grupos imobilizados (mol g⁻¹)

N é o número de Avogadro (6,024x10²³ moléculas)

S₀ é a área superficial específica (m² g⁻¹)

Com base nos dados acima, foi possível determinar a densidade de grupos aminopropila imobilizados na superfície da sílica gel, sendo d = 2,60 moléculas/nm², (onde N₀ = 1,30x10⁻³ mol g⁻¹, segundo estimado pelas análises da Tabela 2).

Pelos cálculos efetuados, existem cerca de 2,60 grupos amino (NH₂) por nanômetro quadrado de superfície de sílica gel. Tal valor representa uma boa cobertura da superfície de sílica gel com grupos funcionalizantes visto que em geral se observa de 1,4 – 1,8 moléculas de funcionalização por nm² de superfície quando se utiliza os métodos de funcionalização aqui empregados⁽²⁹⁾.

Conhecendo a densidade superficial dos grupos 3-APTS ligados na superfície da sílica gel, foi possível determinar a distância média (l) entre as moléculas imobilizadas. Sabendo-se que a área ocupada por uma molécula do grupo organofuncional é 1/d e considerando teoricamente sobre a superfície, um espaço quadrado com área S dada por l², a distância média (l) entre as moléculas foi de $l = S^{1/2}$.

A partir dessas considerações, a distância média entre as moléculas imobilizadas pôde ser estimada em 0,62 nm⁽⁴²⁾.

IV-1.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Estudos espectroscópicos na região do infravermelho foram realizados tendo como objetivo de confirmar a presença do grupamento funcionalizante 3-aminopropiltriétoxissilano na superfície da sílica gel. Essa caracterização foi realizada comparando-se as principais bandas observadas para a sílica gel pura e sílica gel modificada (SF-3APTS) nesses espectros, bem como suas possíveis atribuições⁽⁵⁰⁻⁵¹⁻⁵²⁾.

Os espectros de absorção de infravermelho da sílica pura e modificada (SF-3APTS) estão indicados na Figura 16. Na Tabela 5, estão relacionadas as principais bandas observadas e suas possíveis atribuições.

No espectro da sílica gel obtido na Figura 16, foi observado uma banda forte e larga em 3461 cm⁻¹, característica de vibrações de deformação axial dos grupos SiO-H presentes na superfície da sílica gel. Outra banda observada em ~1100 cm⁻¹ é característica de vibrações de deformação axial dos grupos siloxano presentes na composição da sílica gel (Si-O). Além destas, duas bandas fracas e agudas entre 1000-800 cm⁻¹, características de deformação angular fora do plano das ligações de O-H. Outra banda foi observada em 1632 cm⁻¹, fraca e aguda sendo atribuída como possível combinação do esqueleto da sílica.

No Apêndice 4, estão presentes as possíveis bandas que deveriam ser observadas no espectro da sílica gel modificada com o grupo 3-APTS. Essas atribuições foram feitas de acordo com dados encontrados em literatura⁽⁵²⁾.

Pode-se observar que as bandas referentes as ligações C-H (2870-2935 cm⁻¹) e N-H (~ 3370 - 3300 cm⁻¹) que caracterizariam a funcionalização da sílica gel ficaram pouco evidenciadas diante da grande intensidade das bandas de sílica gel. Tal fato pode ser explicado devido à baixa concentração de grupos 3-APTS funcionalizados na sílica gel, podendo esta concentração ser inferior inclusive ao limite de detecção da espectroscopia de infravermelho, o que dificultou a caracterização por esta técnica.

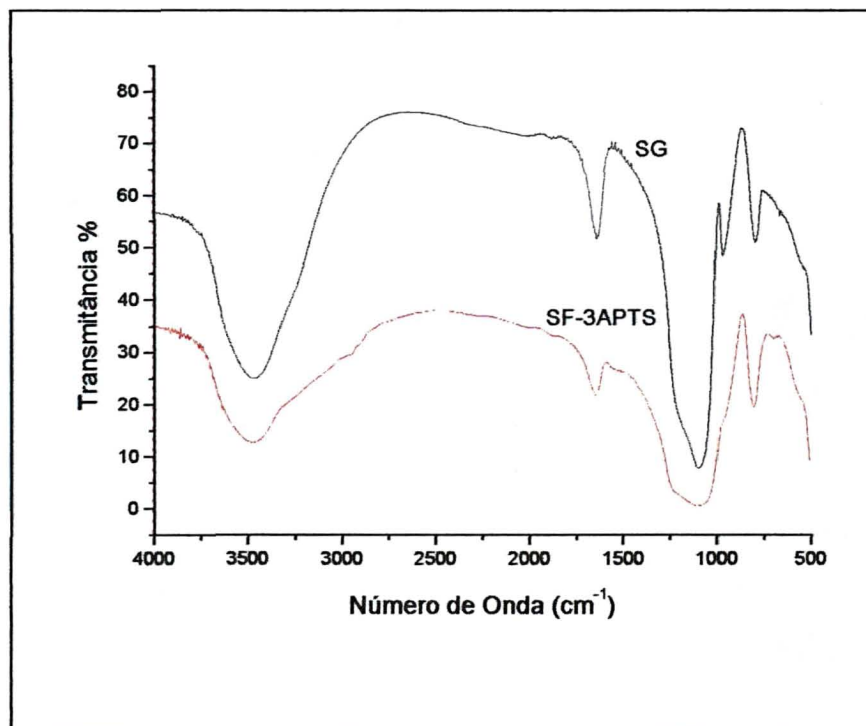


Figura 16 – Espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (SG) e sílica gel funcionalizada (SF-3APTS), em KBr.

Tabela 5 – Freqüências no infravermelho (cm^{-1}) da sílica gel pura e sílica gel funcionalizada.

Sílica Gel (cm^{-1})	SF-3APTS (cm^{-1})	Atribuições
3461 (F)	3463 (F)	$\nu_s(\text{SiO-H})$
1632 (f)	1638 (F)	$\nu(\text{Si-O})$
~ 1100 (F)	~ 1100 (F)	$\nu_s(\text{Si-O})$
900-800 (f)	~ 800 (f)	$\delta(\text{O-H})$

F = Forte; f = fraca; δ = deformação angular, ν = deformação axial

IV-2 PORFIRINA IMOBILIZADA EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

IV-2.1 Reação de imobilização da porfirina TCPP em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS)

Utilizando o método descrito por Merrifield, conhecido como "síntese peptídica em fase sólida"⁽³⁷⁾, a tetracarboxifenilporfirina foi imobilizada na superfície da sílica funcionalizada. Espera-se que tenha ocorrido formações de ligações covalente do tipo peptídicas, como resultado da interação do grupo carboxifenila da porfirina com o grupo amino da sílica SF-3APTS, na presença do catalisador DCHC.

Na Figura 17, está representado de maneira esquematizada a reação de imobilização da porfirina TCPP na superfície da sílica gel funcionalizada.

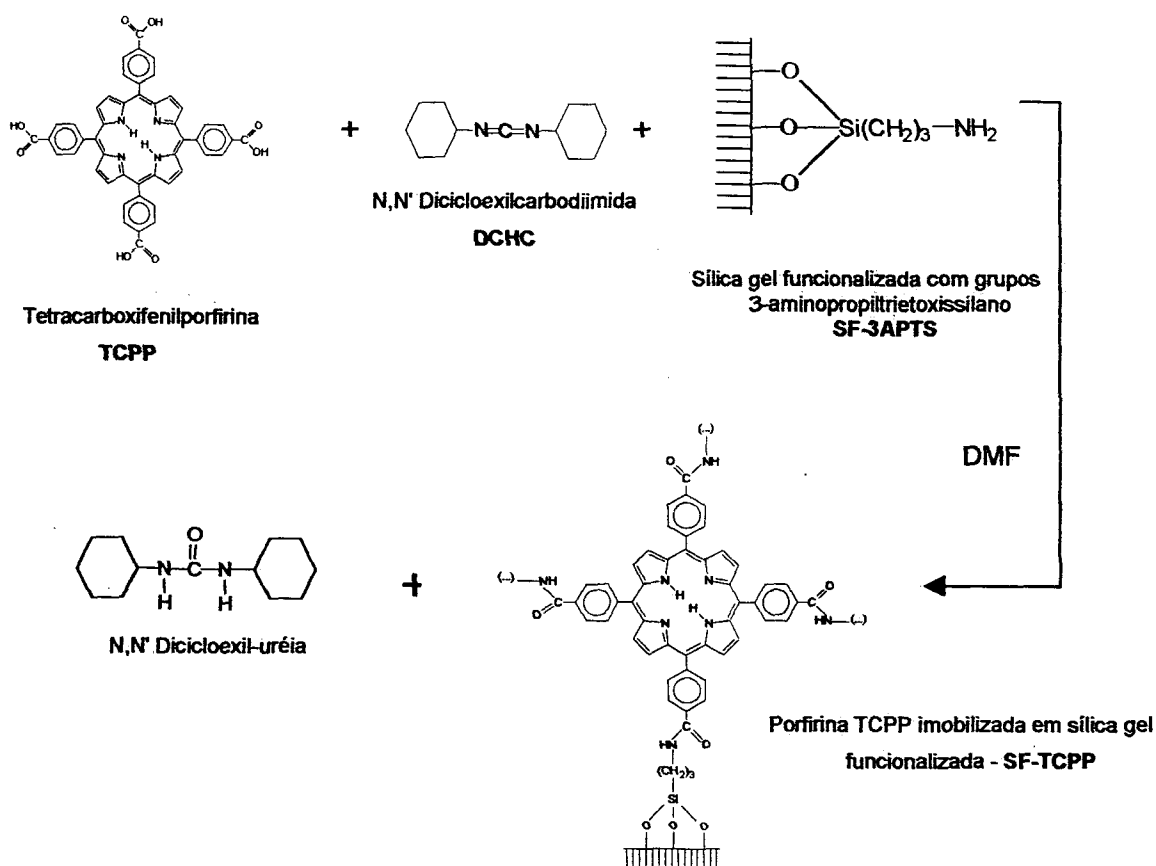


Figura 17 – Reação de imobilização da porfirina TCPP na superfície da sílica gel funcionalizada SF-3APTS utilizando o catalisador DCHC.

A Figura 18, ilustra o provável mecanismo de ativação do grupo carbonila da porfirina TCPP pelo catalisador DCHC, favorecendo a formação da ligação peptídica com o grupo $-NH_2$ da SF-3APTS, segundo proposto Merrifield⁽³⁷⁾.

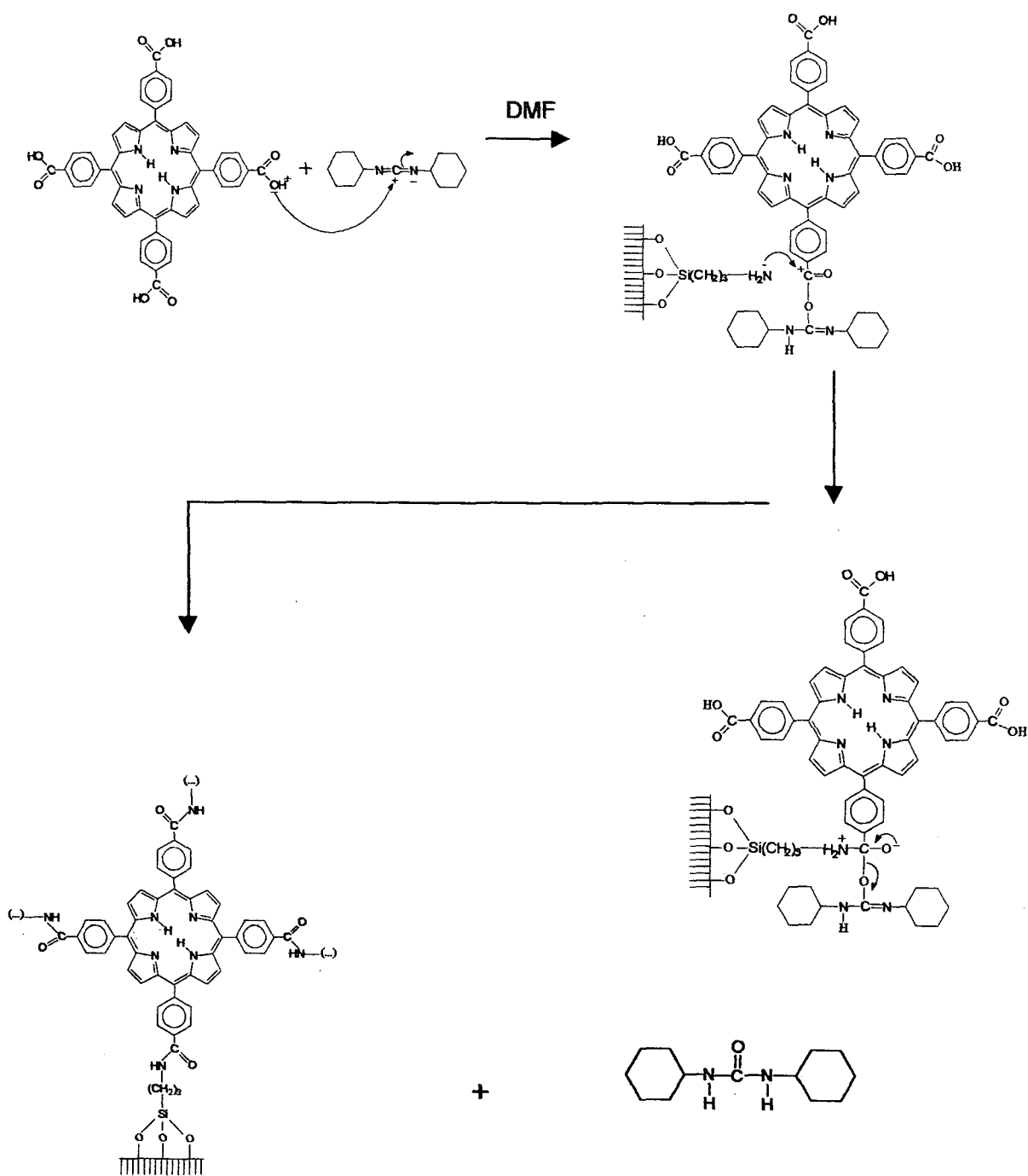


Figura 18 – Esquema do provável mecanismo de formação das ligações peptídicas na obtenção da SF-TCPP⁽⁴²⁾.

O DCHC pertence a uma classe especial de iminas que são capazes de adicionar nucleófilos com facilidade no átomo de carbono central⁽⁵³⁾. É um reagente que, em uma etapa, ativa o grupo carbonila por reação de adição, e em seguida, efetua o acoplamento do grupo amino da SF-3APTS através de reação de eliminação.

A ligação química da imobilização da porfirina TCPP na superfície da sílica gel funcionalizada exemplificada na Figura 18, pode ser formada pela reação de condensação entre o grupo amino ligado na superfície da sílica e o grupo carboxílico da porfirina com a formação de uma amida. Essa imobilização assemelha-se ao caso das proteínas, onde os α -aminoácidos estão ligados entre si através de ligações covalentes, denominadas ligações peptídicas.

Neste trabalho, a tentativa de caracterização da possível ligação covalente entre o grupo amino da superfície da sílica e o grupo carbonila da porfirina, foi efetuada conforme discutido a seguir:

a) Análise qualitativa da sílica SF-TCPP suspensa em CCl₄ por espectroscopia eletrônica UV-Vis

Para confirmação da imobilização da porfirina TCPP em sílica gel funcionalizada, o sólido foi analisado por espectroscopia eletrônica UV-Vis. Para isto, a sílica contendo a porfirina imobilizada foi suspensa em tetracloreto de carbono (CCl₄), visto que, o CCl₄ apresenta índice de refração (1,46) próximo ao da sílica gel (1,48), o que torna a sílica transparente neste solvente, permitindo a análise da porfirina nela presente. O espectro foi registrado com uma quantidade de sílica (metade da célula espectroscópica) em suspensão por agitação manual em CCl₄ contra um branco contendo sílica pura, preparada da mesma maneira. Na Figura 19 o espectro da porfirina TCPP imobilizada em sílica funcionalizada obtida em suspensão em CCl₄ é apresentada.

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis das porfirinas base livre geralmente, apresentam quatro bandas características na região do visível na faixa de 500-800 nm, além de uma banda intensa ($\epsilon \sim 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) na região de 400-420 nm, denominada banda Soret (resultante de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁽⁵⁴⁾) (Figura 20).

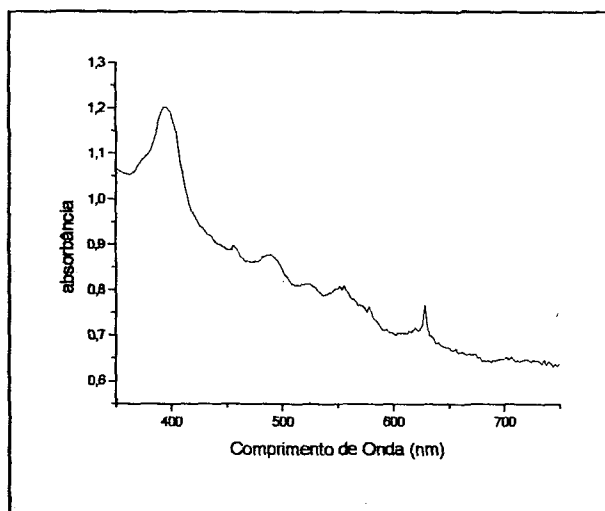


Figura 19 – Espectro de absorção de UV-Vis da SF-TCPP suspenso em CCl_4 .

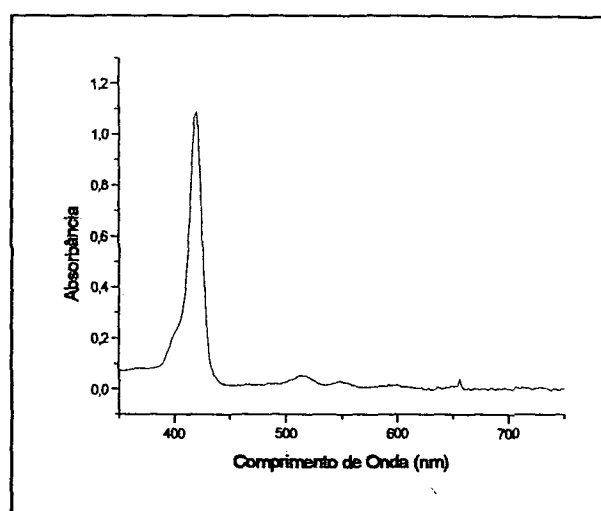


Figura 20 - Espectro de absorção de UV-Vis da TCPP pura dissolvida em DMF.

Na Figura 19 foram observadas a banda Soret (Banda B) com $\lambda_{\text{máx.}}$ 424 nm e outras quatro bandas com $\lambda_{\text{máx.}}$ 630, 584, 552 e 518 nm. Tal observação indica claramente a presença da porfirina imobilizada na sílica gel funcionalizada.

b) Detecção da presença de cor

Outra maneira de verificar se a imobilização da porfirina ocorreu, foi através da observação da coloração da sílica gel funcionalizada obtida no final da reação. Moléculas coloridas tais como as porfirinas adsorvem fortemente sobre vários tipos de materiais silicatos⁽⁵⁵⁾. Embora qualitativamente, foi observado o processamento da reação pela simples detecção da cor da sílica SF-TCPP que apresentou uma coloração marron. Porém, o processo de adsorção não é um diagnóstico preciso, para se ter certeza da imobilização e o tipo ligação química envolvida são necessários outros métodos de caracterização.

IV-2.2 Determinação da concentração da porfirina TCPP immobilizada na sílica gel funcionalizada (SF-3APTS)

A determinação da concentração da porfirina TCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS) foi realizada pela análise química elementar de C, H^d, e N, análise térmica (TG) e por espectroscopia eletrônica UV-vis da SF-TCPP solubilizada em uma solução de NaOH⁽⁴²⁻⁵⁶⁾ 2 mol L⁻¹. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos das diferentes análises realizadas.

Tabela 6 – Resultados da determinação da concentração da TCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-3APTS)

Métodos	% Carbono	% Nitrogênio	mmol grupos imobilizados/g sílica
Análise Química	3,32	0,55	0,0576 (C); 0,0982 (N)
Análise Térmica	5,42	0,53	0,0940
UV-Vis NaOH _(aq)			0,00962

Como pode ser observado, os percentuais de nitrogênio para as análises química e térmica foram próximos, determinando um valor médio de 0,0961 mmol de TCPP immobilizada/g de sílica. Considerando que o diâmetro de porfirina está em torno de 1,3 – 1,8 nm, sua área média seria $\pi r^2 = 1,77 \text{ nm}^2$, têm-se assim, 0,56 porfirina immobilizada por nm² de sílica gel funcionalizada (considerando a porfirina como um círculo de diâmetro médio igual à 1,50 nm). Sabendo-se que existem cerca de 2,60 grupos funcionalizados por nm² de superfície de sílica (conforme cálculo estimado no item IV.1.2.2), pode-se esperar que esta sílica está capacitada a ligar 0,22 moléculas de porfirina a grupos amino da funcionalização por nm² de área superficial da sílica⁽²⁹⁾.

A seguir serão detalhadas as diferentes técnicas utilizadas para determinação da concentração da porfirina TCPP em sílica funcionalizada.

^d Resultado obtido na análise química para o átomo de hidrogênio (0,06%; 0,0198 mmol de TCPP immobilizado/g de sílica).

a) Análise térmica

Com o objetivo de se obter informações sobre a estabilidade térmica da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada, amostras de SF-TCPP e da porfirina pura (TCPP) foram submetidas à análise térmica. Além disso, através da curva de TG foi possível determinar o valor de perda de massa da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada, o qual foi transformado em valores de mmol de porfirina imobilizada/grama de sílica, conforme apresentado na Tabela 6. O detalhamento deste cálculo está presente no Apêndice 5.

As Figuras 21 e 22, ilustram os termogramas da decomposição da porfirina TCPP pura e da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-TCPP).

A porfirina TCPP pura apresentou curva de AT (Figura 21) com processo endotérmico de perda de massa cerca de 13,8% entre 40 e 100 °C, correspondente à perda de umidade adsorvida na porfirina. A TCPP pura utilizada nesta análise não sofreu nenhum tratamento prévio de secagem. Foi observado na faixa de 350 a 550 °C duas curvas de AT referente à análise de DSC, sendo a primeira em 394 °C relacionada à queima das moléculas de porfirina TCPP ao redor da sua periferia do grão aglomerado e a segunda em 517 °C atribuída à queima total do núcleo dos aglomerados da porfirina, ou seja, queima total da matéria orgânica. Ambas curvas de DSC foram atribuídas ao processo exotérmico com perda de massa cerca de 83,6%.

No termograma da Figura 22, referente a porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada foi observada uma curva de AT com processo endotérmico de perda de massa de 4,0% entre 40-100 °C, correspondente à perda de umidade adsorvida na superfície da sílica gel imobilizada. Foi observado em 330 °C uma curva de AT referente à análise de DSC sendo atribuída à queima da matéria orgânica do grupo organofuncional 3-APTS funcionalizado em sílica gel. Esta atribuição foi comparada com o termograma da Figura 14, onde a queima do grupo organofuncional se processou na faixa de 100 a 400 °C. Foram observadas outras duas curvas de AT referente à análise de DSC, a primeira em 429 °C e a segunda em 522 °C sendo atribuídas à queima da porfirina TCPP em duas etapas. As curvas de DSC foram atribuídas ao processo exotérmico com perda de massa de cerca de 14,5%.

É importante notar que o percentual total de massa perdida pela sílica funcionalizada com o grupo 3-APTS (Figura 14 discutida no item IV-1.2.1 (c)) foi de 7,4%, enquanto que a massa perdida para a porfirina TCPP immobilizada em sílica funcionalizada (Figura 22) foi de 14,5%, indicando que nessa última ocorreu a perda de grupos mais pesados, provavelmente devido à decomposição da matéria orgânica ligada à superfície da sílica gel. Isto é reforçado ao se comparar a Figura 21 da porfirina pura com a porfirina immobilizada em sílica gel funcionalizada da Figura 22. Em ambas as curvas foram observadas perdas de massa em duas etapas, cujas faixas de temperatura foram semelhantes.

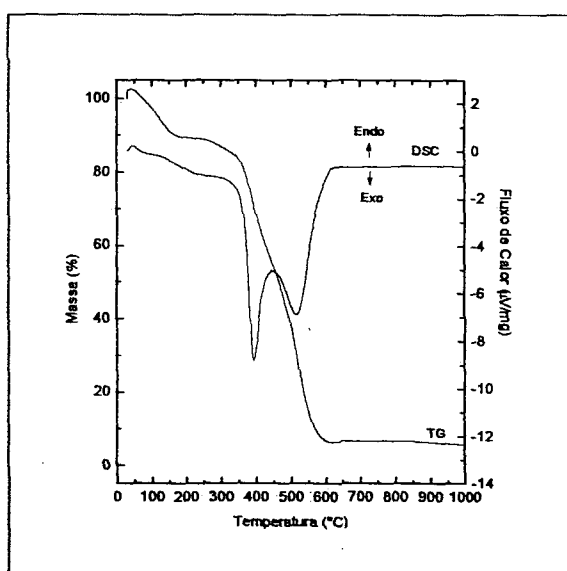


Figura 21 – Curva de análise térmica, TG e DSC, para decomposição da porfirina TCPP pura.

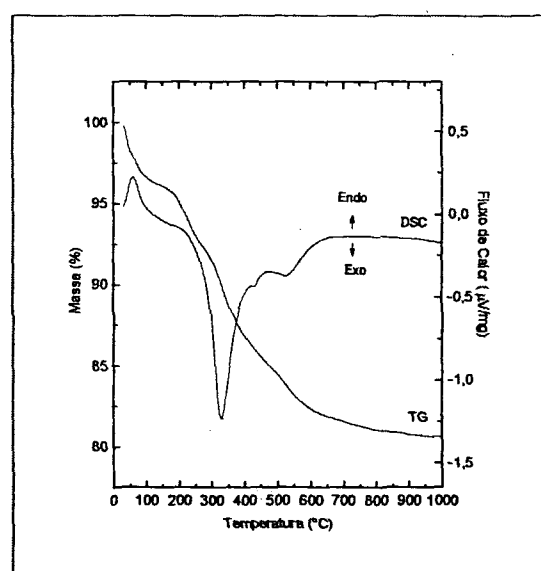


Figura 22 - Curva de análise térmica, TG e DSC, para decomposição da porfirina TCPP immobilizada em SF-3APTS.

b) Análise espectrofotométrica no UV-Vis da SF-TCPP solubilizada em NaOH

A concentração da porfirina TCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada foi determinada pelo método espectrofotométrico conforme descrito no item III-7.5. Primeiramente foi determinada uma curva de calibração para encontrar o valor correspondente à concentração de TCPP immobilizada na SF-3APTS. A Tabela 7 mostra

os resultados da absorbância versus concentração das soluções alcalinas da porfirina TCPP. Todas as alíquotas retiradas da solução estoque de porfirina TCPP para a construção da curva de calibração, foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de balão de 10 mL cuja concentração desta solução estoque foi de $1,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, preparada conforme descrito na parte experimental do item III-7.5.

Tabela 7 - Resultados da determinação da absorbância e concentração (mol L^{-1}) de porfirina dissolvida em solução de NaOH 2 mol L^{-1} .

Balão	Absorbância (410 nm)	Concentração da solução de TCPP (mol L^{-1})
1	0,3867 (alíquota de 250 μL)	$3,16 \times 10^{-6}$
2	0,7576 (alíquota de 500 μL)	$6,32 \times 10^{-6}$
3	1,1842 (alíquota de 800 μL)	$1,01 \times 10^{-5}$
4	1,2525 (alíquota de 850 μL)	$1,07 \times 10^{-5}$
5	1,2979 (alíquota de 900 μL)	$1,14 \times 10^{-5}$
6	1,3775 (alíquota de 950 μL)	$1,20 \times 10^{-5}$
7	1,4044 (alíquota de 1000 μL)	$1,26 \times 10^{-5}$
8	1,7562 (alíquota de 1250 μL)	$1,58 \times 10^{-5}$
9	2,0723 (alíquota de 1500 μL)	$1,89 \times 10^{-5}$

O gráfico foi obtido através das relações da absorbância versus concentração das soluções preparadas de porfirina TCPP em NaOH 2 mol L^{-1} em concentrações variadas. Assim foi obtida a equação da reta:

$$Y = 0,0824 + 106313,98 X \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

Y = Absorbância

X = Concentração da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada

Coefficiente de correlação: 0,9990

Após preparada a curva de calibração, uma amostra conhecida de SF-TCPP foi solubilizada em NaOH 2 mol L⁻¹, e foi registrado um espectro de absorção na região do visível obtendo-se um valor de absorbância de 1,1048, referente à Banda Soret da TCPP imobilizada em 410 nm.

Utilizando a equação 9, foi calculada a concentração da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada mostrada a seguir:

Concentração de TCPP: $9,62 \times 10^{-6}$ mol de TCPP/g de sílica.

Comparando-se os resultados encontrados para concentração da porfirina imobilizada em sílica funcionalizada pelo método espectrofotométrico com os valores apresentados na Tabela 6, para análises térmica e química de carbono e nitrogênio verifica-se uma discrepância da quantidade de matéria de porfirina por grama de sílica. A justificativa para tal diferença pode ser atribuída à dificuldade em solubilizar a amostra SF-TCPP na solução de NaOH 2 mol L⁻¹. Tal dificuldade poderia levar a resultados errôneos de absorbância de porfirina dissolvida na solução de NaOH.

IV-2.3 Medidas de Área Superficial (S_0)

Os resultados obtidos na determinação da área superficial específica da sílica pura e da sílica gel funcionalizada contendo porfirina imobilizada (SF-TCPP), encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Área superficial específica (S_0) da sílica pura e das sílicas modificadas SF-3APTS e SF-TCPP

Amostra	S_0 (m ² .g ⁻¹)	ΔS_0	V_p (cm ³)	ΔV_p
Sílica pura	466	-	107	-
SF-3APTS	301	165	69	38
SF-TCPP	339	127	78	29

ΔS_0 = variação da área superficial específica, V_p = volume específico do poro, ΔV_p = variação do volume do poro.

Observa-se que se comparado à sílica gel pura, houve uma diminuição na área superficial da sílica quando esta encontra-se funcionalizada e com porfirina. Porém,

verifica-se um pequeno aumento da área superficial da SF-TCPP quando comparado com o material funcionalizado (Tabela 4). Tal aumento poderia ser justificado pela presença da porfirina, visto que sua estrutura imobilizada no suporte (SF-3APTS) pode colaborar com a adsorção de gases e, portanto, um aumento da área superficial (adsorção dos gases durante a medida da área superficial)⁽⁴⁹⁾.

Sabendo-se a concentração da porfirina imobilizada na sílica gel funcionalizada (Tabela 6) e a área superficial específica (Tabela 8), foi possível calcular o grau de imobilização da porfirina TCPP nos grupamentos aminopropila da sílica gel através da quantidade de grupos imobilizados por unidade de área (densidade superficial de moléculas), determinada como na equação 8 do item IV-1.2.2.

$$d = \frac{N_o \times N}{S_o} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

d é a densidade superficial de moléculas (molécula/nm²)

N_o é a quantidade de grupos imobilizados (mol g⁻¹)

N é o número de Avogadro (6,024x10²³ moléculas)

S_o é a área superficial específica (m² g⁻¹)

Com base nos dados acima, foi possível determinar a concentração (densidade) de porfirina TCPP imobilizada no grupamento aminopropila da sílica gel .

Os dados obtidos da Tabela 6 indicam que há 0,0961 mmol de TCPP imobilizada por grama de sílica. A área superficial de sílica gel funcionalizada foi de 301 m² por grama de sílica (conforme Tabela 4), portanto, temos: 0,0961x10⁻³ mol de porfirina por 3,01x10²⁰ nm² de sílica ou 3,19x10⁻²⁵ mol de porfirina por 1 nm².

Se em um mol de moléculas de porfirina temos 6,024x10²³ moléculas, em 3,19x10⁻²⁵ mol de porfirina teremos 0,19 moléculas de porfirina por nm² de sílica.

Esta quantidade de porfirina (0,19 moléculas por nm² de sílica) é significativamente inferior à capacidade de ligação da sílica funcionalizada (0,2176 moléculas de porfirina por nm²). Observa-se ligação de 87% da capacidade de ligação da sílica. O grau de ligação é bem superior aos valores descritos na literatura que não

ultrapassam 50% da capacidade de ligação da porfirina aos grupos funcionalizantes⁽⁴²⁻²⁹⁾

Conhecendo a densidade superficial da porfirina TCPP immobilizada no grupo aminopropila da sílica gel foi possível determinar a distância média (l) entre as moléculas immobilizadas.

Estimando-se que a área ocupada por uma molécula immobilizada é $1/d$ e considerando teoricamente sobre a superfície, um espaço quadrado com área S dada por l^2 , a distância média (l) entre as moléculas foi de $l = S^{1/2}$. A partir dessas considerações, a distância média entre as moléculas immobilizadas pode ser estimada em 2,29 nm.

Este distanciamento entre as moléculas de cerca de 23 Å é suficiente para impedir aproximações indesejáveis entre os anéis porfirínicos que poderiam levar à formações de espécies diméricas que não são cataliticamente ativas, bem como impedir a aproximação de uma espécie catalítica ativa à outra, oxidando-a destrutivamente.

IV-2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Foram registrados ainda, na tentativa de confirmação da immobilização da porfirina TCPP em sílica gel funcionalizada, espectros de infravermelho. Essa tentativa foi realizada observando-se as atribuições das principais bandas observadas do espectro de infravermelho da porfirina pura e comparando-as com as bandas do espectro de infravermelho da porfirina immobilizada em sílica gel funcionalizada⁽⁵²⁾.

O espectro de absorção de infravermelho da porfirina pura e da porfirina immobilizada estão indicados nas Figuras 23 e 24. Na Tabela 9, estão relacionadas as principais bandas observadas e suas possíveis atribuições.

Pode-se observar pelas Figuras 16 e 24 que as principais bandas da sílica 3400-3500 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} e 1000-1250 cm^{-1} , são muito intensas, mascarando as bandas características do esqueleto carbônico da porfirina.

No entanto, o espectro da TCPP pura (Figura 23) apresenta um pico agudo e intenso próximo de 1700 cm^{-1} característico da ligação C=O do ácido carboxílico na

posição meso da porfirina TCPP. Esse pico sofre algumas modificações quando a porfirina passa a ser imobilizada em sílica gel funcionalizada tornando-se um pico de média intensidade. Foram observados ainda dois picos fracos entre 1550-1500 cm^{-1} , característicos de ligações C=O do anel aromático presentes na estrutura da porfirina pura e de ligações CNH presentes na sílica modificada.

Novamente, pode-se concluir que a baixa concentração de porfirina e grupos funcionalizantes na superfície da sílica gel dificultam sua caracterização por esta técnica.

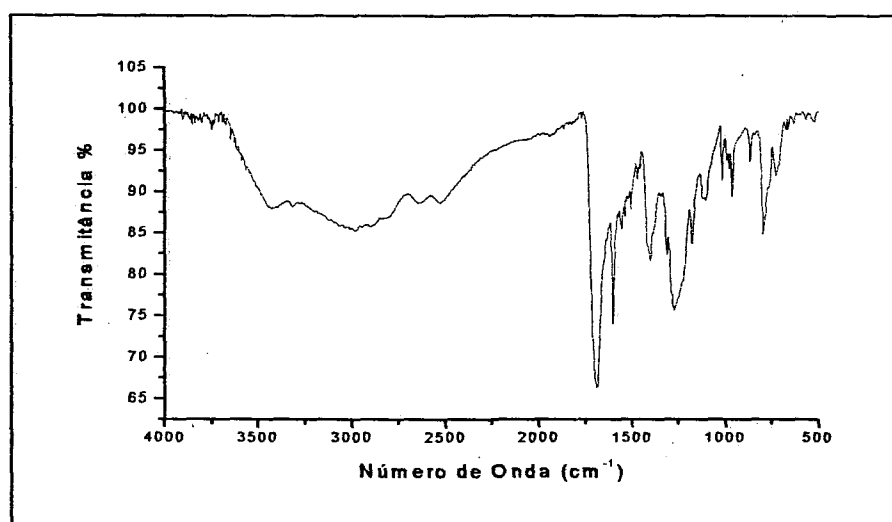


Figura 23 – Espectro de infravermelho da porfirina TCPP, em pastilha de KBr.

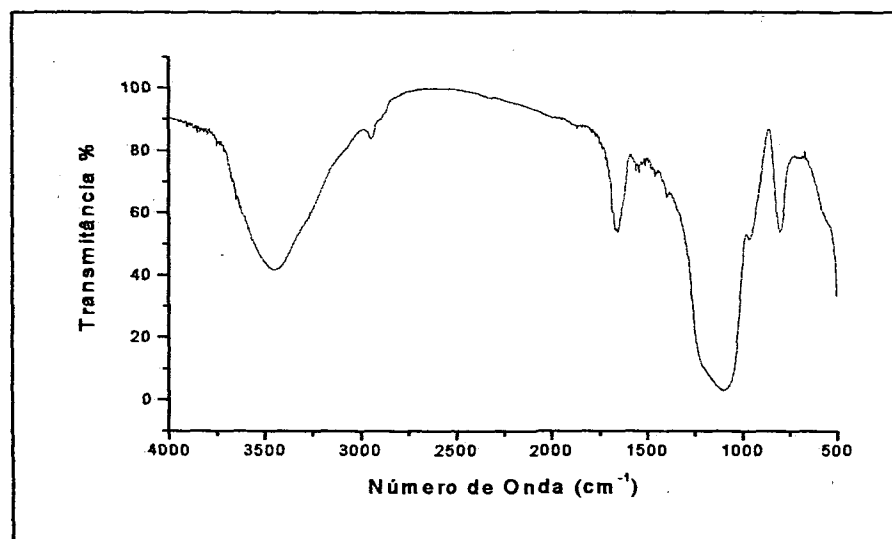


Figura 24 – Espectro de infravermelho da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada, em pastilha de KBr.

Tabela 9 – Frequências no infravermelho (cm^{-1}) da porfirina TCPP pura e da porfirina imobilizada em SF-3APTS.

TCPP	SF-TCPP	Atribuições
3000 –3500 (f)		ν (N-H)
	3446 (F)	ν_s (SiO-H)
2980 (f)	2940 (f)	ν (C-H)
1695 (i)	1667 (m)	ν (C=O)
1605 (m)		ν_s (N-H)
1550 (f)	1557 (f)	ν (C=C)
1500-1550 (f)	1453 (f)	ν (CNH)
1311 (f)	1390 (f)	ν (C-O)
	1088 (F)	ν_s (Si-O)
900-800 (f)	798 (m)	δ (O-H)

F = Forte; f = fraca; i = intensa; δ = deformação angular, ν = deformação axial assimétrica, ν_s = deformação axial simétrica

IV-3 CARACTERIZAÇÃO DA LIGAÇÃO COVALENTE ENTRE A PORFIRINA TCPP E O GRUPO AMINO PRESENTE NA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA ATRAVÉS DA REAÇÃO COM DMAP

IV-3.1 Determinação da concentração da porfirina TCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada

Conforme discutido no item IV-2.1, espera-se que a imobilização da porfirina TCPP na sílica gel funcionalizada se efetue através do estabelecimento da ligação covalente entre o grupo carboxila da porfirina e o grupo aminopropila da sílica. A introdução do composto DCHC no sistema durante o processo de síntese, catalisa a formação de ligações covalentes do tipo peptídica, como um resultado da interação entre estes grupos. Tal método de síntese é conhecido como "síntese de peptídeos em

fase sólida” e foi desenvolvido primeiramente por Merrifield em seus experimentos sobre crescimento de peptídeos ligados quimicamente a cadeias de poliestireno⁽³⁷⁾.

Recentemente, tem sido discutido na literatura⁽⁵⁷⁾ que neste tipo de imobilização pode também ocorrer interações eletrostáticas que podem contribuir para a imobilização da porfirina. Tal processo não envolveria a utilização do catalisador DCHC. A Figura 25 ilustra esta idéia:

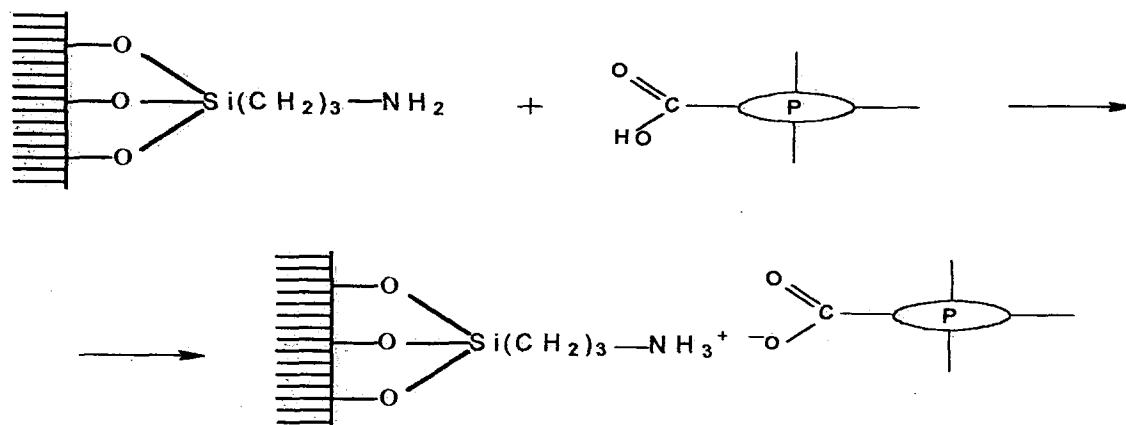


Figura 25 – Reação de imobilização de porfirina TCPP em sílica gel por interações eletrostáticas.

Na tentativa de investigar o tipo de interação entre a porfirina e a superfície da sílica, ou melhor, para confirmar a existência de ligação covalente entre o grupo carboxila da porfirina TCPP e o grupo amino ligado à superfície da sílica, foram realizadas as reações descritas no item III-3:

- reação na ausência do catalisador DCHC (obtenção do sólido a).
- reação com a utilização do catalisador DCHC (obtenção do sólido b).

Os sólidos obtidos (a) e (b), foram lavados exaustivamente em extrator de Soxhlet com os solventes DMF, MeOH e DCM. Todos os sobrenadantes de lavagem dos sólidos foram coletados quantitativamente em balão volumétrico e analisados por espectroscopia eletrônica UV-Vis para quantificar a porfirina TCPP que foi removida do suporte durante este processo.

A determinação da concentração de porfirina livre em solução presente nas soluções de lavagem dos sólidos obtidos (a) e (b) foram realizadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis e calculados através da Lei de "Lambert-Beer".

$$A = \varepsilon c b$$

Onde:

A = absorvância medida da solução do sobrenadante.

ε = absorvidade molar da porfirina TCPP (cerca de $21 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ característico da Banda Soret 418-420 nm) cujo valor foi estimado conforme descrito no item III-7.4.

c = concentração da solução (mol L^{-1}).

b = caminho óptico (utilizada célula espectroscópica de 0,5 cm).

As Tabelas 10 e 11 mostram os resultados obtidos para as quantidades de porfirinas removidas dos sólidos (a) e (b) durante estes processos de lavagem.

Tabela 10 – Resultados da determinação da concentração de porfirina na solução de lavagem do sólido SF-TCPP (a - reação sem o catalisador DCHC).

Solvente	Absorbância	Conc. de porfirina na solução de lavagem (mol L^{-1})	Quantidade de matéria de TCPP removida na lavagem (mol)
DMF	1,1211 (alíquota de 500 μ L retirado de um balão 100 mL e diluído para 10 mL)	$2,11 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-5}$
DMF	0,1327 (alíquota retirada do balão 250 mL)	$1,25 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-7}$
MeOH	1,1282 (retirado alíquota de 7,0 mL do balão 250 mL diluído para 10 mL)	$1,52 \times 10^{-5}$	$3,81 \times 10^{-6}$
DCM	0,0212 (alíquota retirada do balão 250 mL)	$2,00 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-8}$

Tabela 11 – Resultados da determinação da concentração de porfirina na solução de lavagem do sólido SF-TCP (b - reação com o catalisador DCHC)

Solvente de lavagem	Absorbância	Concentração TCP removida na lavagem (mol L ⁻¹)	Quantidade de matéria de TCP removida na lavagem (mol)
DMF	1,2919 (alíquota 200µL retirada de um balão de 500 mL e diluído para 10 mL)	$6,10 \times 10^{-4}$	$3,05 \times 10^{-4}$
MeOH	0,0326 (alíquota retirada balão de 100 mL)	$3,08 \times 10^{-7}$	$3,08 \times 10^{-8}$
DCM	0,02471 (alíquota retirada balão de 100 mL)	$2,28 \times 10^{-7}$	$2,28 \times 10^{-8}$

Conhecendo-se a concentração inicial de porfirina adicionada nas reações de imobilização dos sólidos (a) e (b), e a quantidade de porfirina removida na lavagem (Tabela 10 e 11) foi possível determinar a quantidade resultante de porfirina imobilizada nas sílicas após os processos de lavagens. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos da concentração final da porfirina imobilizada nas sílicas (a) e (b).

Tabela 12 – Resultados obtidos da determinação de quantidade de matéria de porfirina nos sólidos (a) e (b).

Sólido	TCP inicial ^a (mol)	TCP removida ^b (mol)	TCP final ^c (mol)	% de TCP removida
(a)	$2,69 \times 10^{-5}$	$2,52 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-6}$	93
(b)	$6,32 \times 10^{-4}$	$3,05 \times 10^{-4}$	$3,27 \times 10^{-4}$	48

^a Quantidade de matéria inicial de TCP adicionada na sílica (mol), ^b Quantidade de matéria de TCP removida nas soluções de lavagem (mol) e ^c Concentração final de TCP (mol).

Observa-se pelos dados da Tabela 12 que apenas 7% da porfirina inicialmente adicionada foi imobilizada na sílica gel funcionalizada na reação em ausência do catalisador DCHC e 52% na reação em que se utiliza o DCHC. Portanto, a utilização do catalisador é fundamental para promover a ligação da porfirina na sílica podendo indicar que existe o estabelecimento de uma ligação covalente efetiva entre a porfirina e a sílica gel funcionalizada.

IV.3.2 Determinação da concentração da porfirina TCPP immobilizada na sílica gel funcionalizada após ação do 4-dimetilaminopiridina (DMAP)

Na tentativa de remover a porfirina TCPP aderida ao suporte por ligações eletrostáticas, as sílicas (a) e (b) foram submetidas a uma reação com uma solução metanólica de DMAP ($1,30 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), visto que esta base pode se ligar ao grupo amino da sílica liberando a porfirina em solução conforme o esquema da Figura 26.

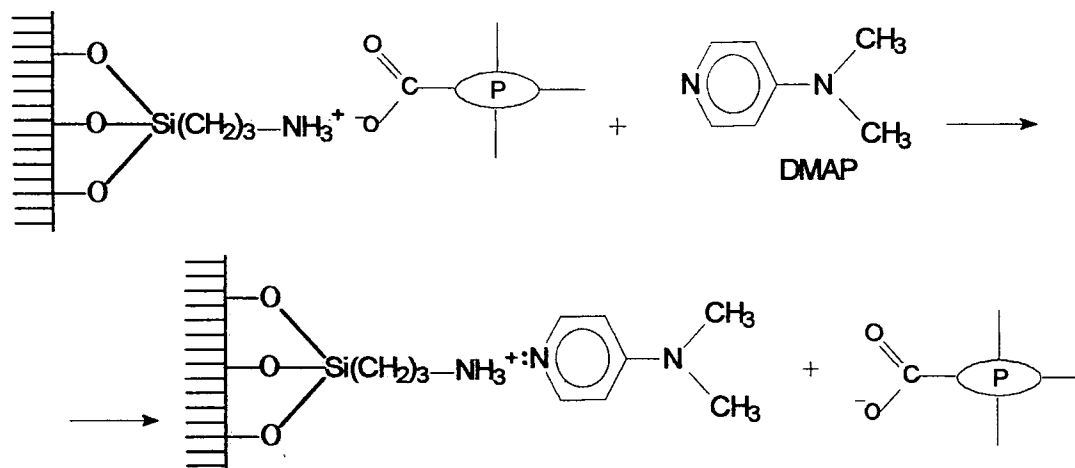


Figura 26 – Esquema do provável mecanismo de remoção da porfirina immobilizada por interações eletrostáticas sob ação com DMAP.

Após o término da reação com o DMAP, os sólidos foram lavados exaustivamente em extrator de Soxhlet com os solventes MeOH e DCM. As soluções sobrenadantes obtidas na lavagem destes sólidos foram recolhidas quantitativamente em balão volumétrico e analisadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis. A concentração de porfirina foi determinada através da Lei de “Lambert-Beer” como descrito no item IV-3.1.

As Tabelas 13 e 14 mostram a quantidade de porfirina removida dos sólidos (a) e (b) pela ação do reagente DMAP.

Tabela 13 – Quantidade de porfirina removida nas soluções sobrenadante do sólido SF-TCPP (a - sem o catalisador DCHC).

Solvente	Absorbância	Quantidade de matéria TCPP removida (mol)
Solução DMAP	1,1849 (alíquota retirada do balão de 25 mL)	$2,80 \times 10^{-7}$
MeOH	0,0084 (alíquota retirada do balão de 100 mL)	$7,91 \times 10^{-9}$
DCM	0,0137 (alíquota retirada do balão de 250 mL)	$3,24 \times 10^{-9}$

Tabela 14 – Quantidade de porfirina removida nas soluções sobrenadante do sólido SF-TCPP (b - com o catalisador DCHC).

Solvente	Absorbância	Quantidade de matéria de TCPP removida (mol)
Solução DMAP	0,6065 (alíquota retirada do balão de 25 mL)	$1,43 \times 10^{-7}$
MeOH	0,0489 (alíquota retirada do balão de 100 mL)	$4,62 \times 10^{-8}$
DCM	0,0007 (alíquota retirada do balão de 250 mL)	$1,69 \times 10^{-9}$

Com os dados da Tabela 13 e 14, foi possível determinar a quantidade de porfirina TCPP retida na sílica gel funcionalizada após a reação com DMAP.

A Tabela 15 mostra a quantidade de porfirina imobilizada na sílica gel funcionalizada após a reação com o DMAP.

Tabela 15 – Quantidade de matéria de porfirina TCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada após reação com DMAP.

Sólido	TCPP inicial sem DMAP ^a (mol)	TCPP removida com DMAP ^b (mol)	TCPP retida ^c (mol)	% TCPP removida com DMAP
(a)	$1,70 \times 10^{-6}$	$2,91 \times 10^{-7}$	$1,41 \times 10^{-6}$	17
(b)	$3,27 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-7}$	$3,27 \times 10^{-4}$	0

^a Quantidade de matéria de TCPP antes da lavagem com DMAP (mol),

^b Quantidade de matéria de TCPP removida pelas reações com DMAP (mol) e

^c Quantidade de matéria de TCPP retida na sílica (mol).

Com os resultados da Tabela 15, foi verificado que a sílica (a), a qual teve a porfirina imobilizada em ausência do catalisador, quando tratada com DMAP, ocorre uma remoção de 17% da porfirina, enquanto que na sílica (b) (imobilização da porfirina na sílica utilizando o DCHC) não foi observado remoção de porfirina.

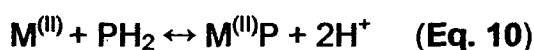
Após tratamento com DMAP resta na sílica SF-TCPP (a) apenas 5,2% de toda a porfirina imobilizada e no caso da sílica SF-TCPP (b) restam 52% de toda porfirina inicial.

Estes resultados podem indicar que na sílica contendo a porfirina cuja imobilização se processou com o catalisador DCHC, houve uma maior interação da porfirina com a sílica, resultando em uma retenção de 52%, o que pode indicar a efetiva formação de ligação covalente como sugere Merrifield⁽³⁷⁾.

IV-4 METALAÇÃO DA PORFIRINA TCPP IMOBILIZADA NA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

IV-4.1 Reação de Metalração

A reação geral de metalração de porfirinas pode ser representada pelas seguintes equações:



Onde: M representa o metal, P o material porfirínico e O₂ é o agente oxidante de M^(II) a M^(III).

Vários métodos foram desenvolvidos visando um meio de reação que possibilitasse a solubilização tanto da porfirina quanto do sal metálico para fornecer bons rendimentos na reação de metalração. Dentre esses métodos, destacam-se⁽¹²⁾:

1) método do acetato: consiste na reação de uma porfirina com um sal metálico em meio ácido.

2) método da piridina: consiste na reação de uma porfirina com um sal metálico em meio básico

3) método organometálico: consiste na reação de uma porfirina em meio neutro com um composto organometálico específico.

4) método N,N'-dimetilformamida (DMF): consiste na reação de uma porfirina com o sal do metal divalente em DMF anidro sob refluxo.

O método 4 foi utilizado nos procedimentos aqui discutidos visto ser este método o mais eficiente para porfirinas meso-substituídas⁽¹²⁾.

Com base nessas informações, a reação de metalação da sílica SF-TCPP foi realizada em DMF. O DMF tem se mostrado um útil e excelente meio de reação, na medida em que solubiliza facilmente tanto os sais metálicos quanto as porfirinas e metaloporfirinas (neste caso, não foi necessário solubilizar a porfirina visto que esta se encontra imobilizada).

O esquema da reação de metalação com o sal ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) da porfirina TCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada está representado na Figura 27.

A confirmação da metalação com íons Fe(III) na porfirina TCPP imobilizada em sílica foi determinada qualitativamente por espectroscopia eletrônica UV-Vis na região do visível, tendo uma suspensão da sílica em CCl_4 .

Quando ocorre a introdução do íon metálico no anel porfirínico, a simetria da molécula muda de D_{2h} para D_{4h} , que é acompanhada por uma redução do número de bandas na região de 500-800 nm, passando de quatro para duas bandas (bandas denominadas de α e β)^(54 e 58).

Comparando o espectro da sílica SF-TCPP, descrito no item IV.2.1, com o espectro da sílica SF-FeTCPP suspensa em CCl_4 , observa-se uma mudança espectral em consequência da metalação: a banda B (Banda Soret) foi deslocada de 424 nm para 418 nm, enquanto na região visível, somente duas bandas foram observadas, uma a 486 nm (β) e outra a 580 nm (α). Esses fatos evidenciam a introdução do íon metálico Fe(III) no anel porfirínico.

IV-4.2 Caracterização da metaloporfirina FeTCPP immobilizada na sílica gel funcionalizada

A determinação da concentração da ferroporfirina immobilizada em sílica gel funcionalizada foi realizada pela análise química elementar de C, H^e, N, análise térmica (TG) e espectrofotometria de absorção atômica de ferro. A Tabela 16 mostra os resultados obtidos nas diferentes análises realizadas.

Tabela 16 – Resultados da determinação da concentração de ferroporfirina immobilizada em sílica SF-3APTS.

Métodos	% C	% N	Fe (mg/L)	mmol de ferroporfirina immobilizada/g sílica
A. Química	1,89	0,30		0,033 (C); 0,053(N)
A. Térmica	2,98	0,29		0,052
EAA			1,42	0,044

EAA = Espectrofotometria de Absorção Atômica

Através das análises química e térmica referente ao percentual de nitrogênio foi estimado em uma média de 0,0526 mmol de ferroporfirina immobilizada por grama de sílica.

Considerando-se que existiam cerca de 0,096 mmol de porfirina/g de sílica pode-se observar que durante o processo de metalação houve uma lixiviação de cerca de 45% da porfirina presente na sílica. Tal lixiviação, embora não esperada, pode ocorrer visto que as condições da reação de metalação podem levar a este processo. Além do mais, os processos de extração do excesso de íons Fe(III) aderidos à sílica (tratamento com ácido) podem ter propiciado a remoção parcial da ferroporfirina.

Abaixo serão detalhadas as análises efetuadas com a ferroporfirina immobilizada na sílica gel funcionalizada.

^e Resultado obtido na análise química para o átomo de hidrogênio (0,03%; 0,0106 mmol de FeTCPP immobilizado/g de sílica).

a) Análise térmica

Esta análise também foi realizada com o objetivo de se determinar a estabilidade térmica da FeTCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada. Através da curva de TG foi possível também determinar o valor de perda de matéria orgânica, o qual também foi transformado em mmol de ferroporfirina/g de sílica.

A Figura 28 mostra o termograma da decomposição da FeTCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada. O detalhamento do cálculo está presente no Apêndice 6.

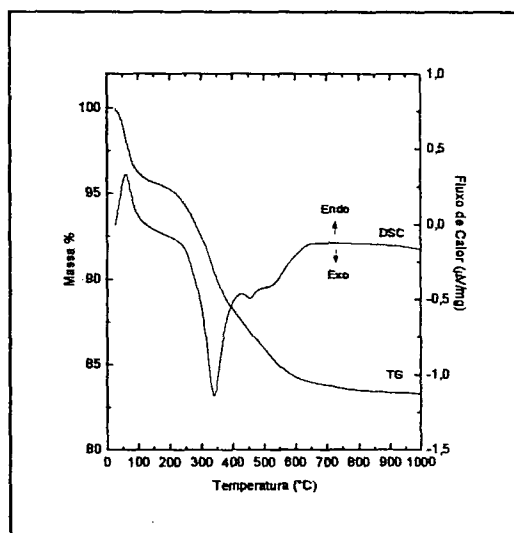


Figura 28 – Curva de análise térmica, AT e DSC, da decomposição da ferroporfirina (FeTCPP) immobilizada em sílica gel funcionalizada.

Comparando-se os termogramas das Figuras 21 e 22 que se referem à porfirina TCPP pura e porfirina TCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada respectivamente, discutidos no item IV-2.2, não foram observadas mudanças significativas para o termograma da ferroporfirina immobilizada em sílica gel funcionalizada da Figura 28.

Foi observada uma curva de AT com processo endotérmico de perda de massa de 3,7% entre 40-100 °C, correspondente à perda de umidade adsorvida na superfície da sílica gel immobilizada. Foi observada em 338 °C uma curva de AT referente à análise de DSC sendo atribuída à queima da matéria orgânica do grupo organofuncional 3-APTS funcionalizado em sílica gel. Tal atribuição foi comparada com aquela do

termograma da Figura 14, onde a queima do grupo organofuncional se processou na faixa de 100 a 400 °C. Foram observadas duas curvas de AT referentes à análise de DSC, a primeira em 453 °C e a segunda em 516 °C sendo atribuídas à queima da porfirina TCPP em duas etapas. As curvas de DSC foram atribuídas ao processo exotérmico com perda de massa de cerca de 11,6%.

Comparando-se as curvas de TG dos termogramas da porfirina imobilizada e a ferroporfirina imobilizada verifica-se uma diminuição de perda de matéria orgânica no processo de metalação. Tal observação pode ser confirmada pela análise química elementar de ambas, ocorrendo também uma diminuição da concentração de ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada.

A diminuição da concentração da porfirina na sílica, após o processo de metalação, provavelmente se deve ao fato da porfirina que estava fracamente aderida à sílica ter sido lixiviada durante o processo de metalação com íon ferro(III) seguido de lavagem com solventes e ácidos. Este fato pode indicar que, durante o processo de imobilização da porfirina na sílica gel funcionalizada, algum processo de adsorção que não envolva ligação covalente pode também ter sido estabelecido.

b) Espectrofotometria de absorção atômica

Através da análise de absorção atômica da sílica SF-FeTCPP foi obtido um valor de ferro presente na sílica gel igual à $(4,40 \times 10^{-5} \text{ mol/g})$ estando a sua concentração na mesma ordem de concentração da ferroporfirina obtida na análise química $(5,35 \times 10^{-5} \text{ mol/g})$. Estes resultados levam a crer que cada íon Fe(III) pode estar complexado a um anel porfirínico.

IV-4.3 Determinação da área superficial específica – método BET

A determinação da área superficial específica da sílica SF-FeTCPP foi realizada com o objetivo de verificar mudanças significativas na área da sílica após a metalação com íons Fe(III). A Tabela 17 mostra os resultados obtidos para este método.

Tabela 17 – Determinação da área superficial específica da sílica SF-FeTCPP

Amostra	S_0 ($m^2 \cdot g^{-1}$)	ΔS_0	V_p (cm^3)	ΔV_p
Sílica pura	466	-	107	-
SF-TCPP	339	127	78	29
SF-FeTCPP	339	127	78	29

ΔS_0 = variação da área superficial específica, V_p = volume específico do poro,
 ΔV_p = variação do volume do poro.

Como pode ser observado no item IV-2.2, descrito para a imobilização da porfirina TCPP em sílica gel funcionalizada, não foi observada nenhuma alteração significativa da área superficial após a metalação com íons Fe(III). Esse íon é relativamente pequeno e deve estar introduzido no anel porfirínico, não proporcionando nenhuma mudança significativa da área superficial.

Conhecendo-se a concentração da ferroporfirina imobilizada na sílica funcionalizada (Tabela 16) e a área superficial específica determinada na Tabela 17, foi possível calcular o grau de imobilização da FeTCPP em sílica gel funcionalizada. Através da equação 8 do item IV-1.2.2 foi possível determinar a densidade superficial de moléculas imobilizadas por unidade de área

$$d = \frac{N_0 \times N}{S_0} \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

d é a densidade superficial de moléculas (molécula/ nm^2)

N_0 é a quantidade de grupos imobilizados ($mol \cdot g^{-1}$)

N é o número de Avogadro ($6,024 \times 10^{23}$ moléculas)

S_0 é a área superficial específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)

Com base nos dados da equação 8 foi determinada a densidade de FeTCPP imobilizadas em sílica gel funcionalizada, sendo $d = 0,093$ moléculas/ nm^2 , (onde $N_0 = 0,0526$ mmol FeTCPP imobilizada/g de sílica segundo estimado pela análises da Tabela 16). A distância média (l) entre as moléculas de FeTCPP imobilizadas foi

estimada após o conhecimento da densidade superficial, considerando-se uma distância média entre essas moléculas de 3,27 nm.

O aumento médio da distância entre as moléculas de FeTCPP deve proporcionar uma menor interação entre os macrocíclicos, conforme já discutido anteriormente.

IV-4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Não foi observado neste espectro fatos relevantes que possam contribuir para a confirmação da metalação da porfirina. O espectro de infravermelho da porfirina metalada (SF-FeTCPP) foi similar ao da porfirina imobilizada (SF-TCPP) apresentado na Figura 24, possuindo as mesmas bandas conforme foram atribuídas na Tabela 8 para a porfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada.

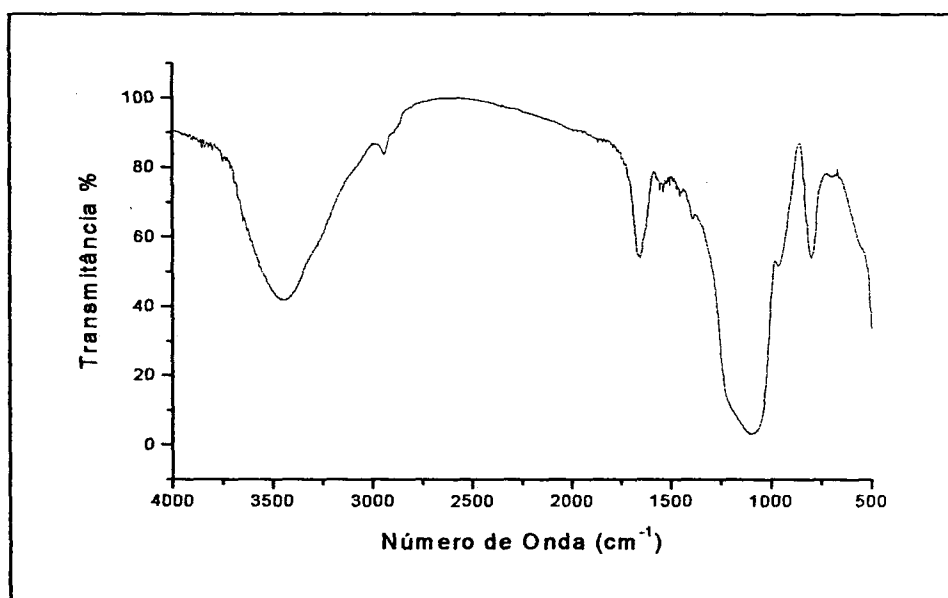


Figura 29 – Espectro de infravermelho da sílica SF-FeTCPP, em pastilha de KBr.

IV-4.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A maioria dos complexos de Fe^{III} em sistemas ferroporfirínicos têm simetrias axiais devido à forte influência do ligante porfirina no íon de ferro(III). Estes complexos geralmente são pentacoordenados, com o íon de ferro(III) localizado ligeiramente acima

do plano porfirínico, com simetria C_{4v} . Um típico espectro de RPE destas ferroporfirinas de spin alto exibe dois sinais: $g_{\perp} = 6,0$ e $g_{\parallel} = 2,0$ ⁽³⁰⁾.

Para a sílica SF-FeTCCP foi observado pequenos sinais em $g = 4,3$ e $g = 9,0$ referente a Fe^{III} em spin alto com distorção rômica, característico de ferroporfirinas imobilizadas em sólidos com distorção do anel porfirínico.

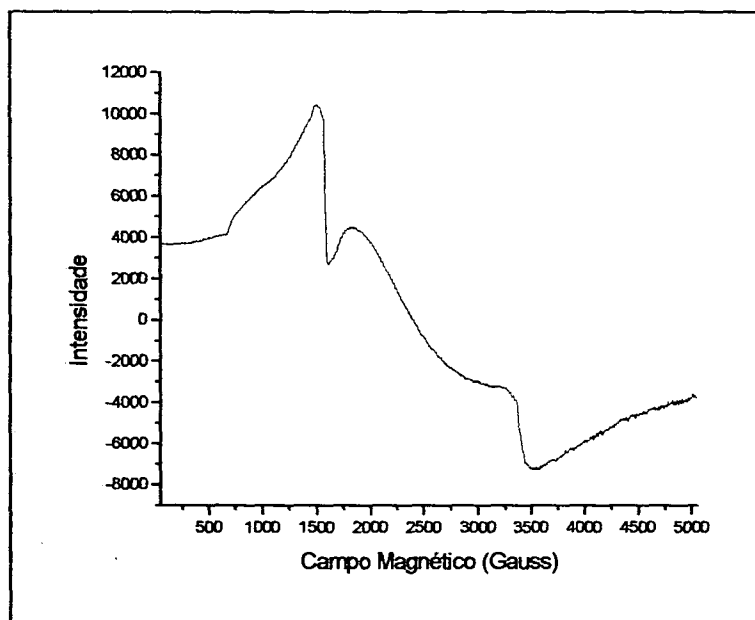


Figura 30 – Espectro de RPE da sílica SF-FeTCCP.

IV-5 REAÇÃO DE ACETILAÇÃO DA SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA

IV-5.1 Reação de Acetilação da SF-FeTCCP

Estudos recentes descritos na literatura⁽⁴³⁾, de metaloporfirinas ligadas covalentemente em suportes inorgânicos tais como sílicas modificadas, como catalisadores em reações de oxidação de alcanos e alcenos por peróxido de hidrogênio, mostraram uma baixa eficiência do processo.

Estes resultados foram atribuídos ao fato de que reações secundárias competitivas poderiam estar ocorrendo na superfície da sílica entre grupos amino

presentes e não utilizados nos processos de imobilização da porfirina e os agentes oxidantes da reação, levando a sub-produtos indesejáveis⁽⁴³⁾.

Para evitar tais reações competitivas e tentar otimizar o catalisador SF-FeTCPP, optou-se por efetuar um teste com uma pequena fração de SF-FeTCPP visando a proteção de grupos amino remanescentes da imobilização da porfirina. Isto porque, como mostrado no item IV-2-2, a capacidade de ligação dos grupo aminopropila por nm^2 de sílica é de 0,22 porfirinas ligadas a cada grupo amino e que somente 0,19 moléculas de porfirina estão ligadas por nm^2 (conforme descrito no item IV-2.3). Portanto, temos uma certa quantidade de grupos aminos ociosos sobre a superfície da sílica.

A alternativa escolhida para tal processo foi a proteção desses grupos amina através de reações de acetilação, com o intuito de diminuir sua possível reatividade extra e competição pelas espécies metal-oxo geradas pela porfirina e pelo doador de oxigênio (PhIO), além da reação com o próprio doador de oxigênio PhIO. Para tal teste foi utilizada uma outra sílica gel funcionalizada contendo ferroporfirina imobilizada obtida em nosso grupo de pesquisa com concentração de $1,80 \times 10^{-5}$ mol de FeTCPP/g de sílica.

A Figura 31 esquematiza a provável reação de proteção da superfície da sílica gel.

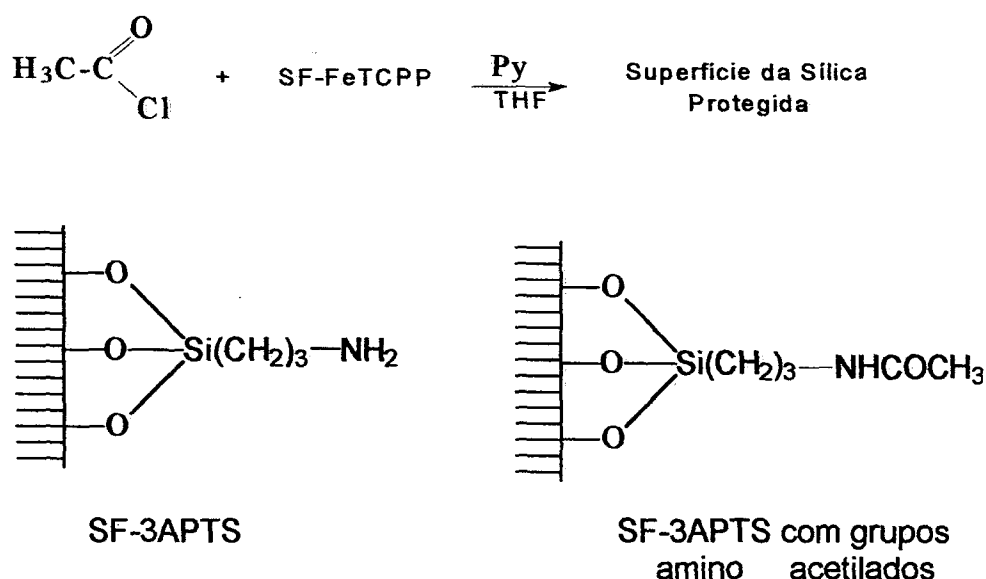


Figura 31 – Esquema da reação de acetilação da sílica SF-FeTCPP

Após a obtenção da provável sílica SF-FeTCCP acetilada, esta foi caracterizada por espectroscopia eletrônica UV-Vis através da suspensão do sólido em CCl_4 utilizando uma célula de quartzo de 0,1 cm. Nesse espectro foi observado um pequeno deslocamento da Banda Soret de 418 nm (SF-FeTCCP somente metalado) para 416 nm (SF-FeTCCP acetilado) coerente com os dados observados por Mansuy⁽⁴³⁾. As duas bandas na região do visível ficaram mascaradas pela grande quantidade de ruídos. A análise por espectroscopia eletrônica UV-Vis não se mostrou eficaz para uma possível confirmação da acetilação dos grupos amino presentes na sílica SF-FeTCCP, além de não ter mostrado uma mudança significativa da Banda Soret, não foi possível determinar se todos os grupos amino remanescentes presentes na sílica foram realmente acetilados.

V-5.2 Caracterização da sílica SF-FeTCCP acetilada

A caracterização da sílica SF-FeTCCP obtida após reação de acetilação, foi realizada através de análise química elementar de carbono. Foi observado que antes da acetilação havia 4,5% de carbono na sílica e após a reação de acetilação houve um aumento para 5,7%.

Este aumento da porcentagem de carbono pode indicar que alguma reação de acetilação ocorreu, porém resultados conclusivos de tal reação não foram obtidos.

IV-5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de infravermelho do catalisador SF-FeTCCP acetilado foi realizado com o intuito de verificar possíveis alterações devido aos grupos acetilados na superfície da sílica gel. A Figura 32 mostra o espectro de infravermelho da sílica SF-FeTCCP acetilada.

No espectro da sílica SF-FeTCCP acetilado apresentado na Figura 32, observa-se uma banda forte e larga em 3466 cm^{-1} , característica de vibrações simétricas dos grupos SiO-H. Outra banda foi observada em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, característica de vibrações de vibrações simétricas dos grupos siloxano presentes na composição da sílica gel (Si-

O). Além destas, são observadas duas bandas fracas e agudas uma em 1657 cm^{-1} característica de deformação axial da ligação C=O de ácido carboxílico e a outra em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ de deformação angular fora do plano das ligações de OH.

O espectro obtido para a sílica SF-FeTCCP acetilada também não se mostrou eficiente para caracterizar a acetilação dos grupos NH_2 .

As principais bandas esperadas para a caracterização dos possíveis grupos acetilados nos grupos aminopropila por infravermelho seriam: deformação axial das ligações entre os grupos N-H em ($3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), C-H em ($2870\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$), N-H em (2887 cm^{-1}) e CNH ($1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$). Pode-se observar que as bandas esperadas para esses possíveis grupos acetilados ficaram encobertas pelas bandas da sílica gel pura, tal fato pode ser devido a baixa concentração de grupos aminopropila funcionalizados na superfície da sílica gel, pois conforme discutido no item IV-1.2.3, esta concentração pode ser inferior ao limite de detecção da espectroscopia de infravermelho, o que dificultaria a caracterização por esta técnica.

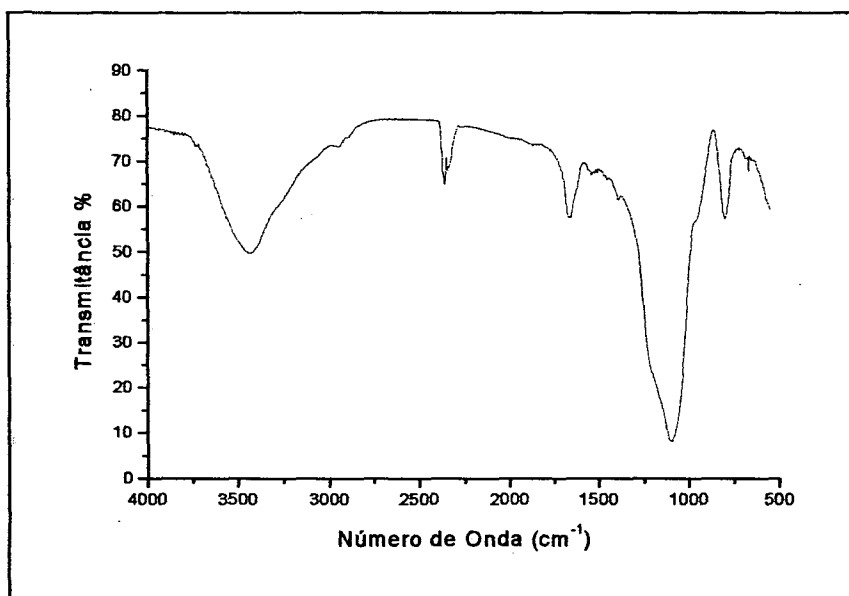


Figura 32 – Espectro de infravermelho da sílica SF-FeTCCP acetilada, em pastilha de KBr.

IV-6 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO CATALISADAS POR METALOPORFIRINA

IV-6.1 Curva de calibração

Com o objetivo de quantificar por cromatografia gasosa os produtos das reações de oxidação do cicloexano e do cicloexeno catalisadas por SF-FeTCCP, através do método de padronização interna⁽⁵⁹⁾, foram construídas curvas de calibração dos respectivos produtos de reação conforme descrito no item III-8.2.

As curvas de calibração para hidroxilação do cicloexano foram obtidas para os sistemas cicloexanol/n-octanol e cicloexanona/n-octanol, utilizando o solvente ACN grau espectroscópico, a partir da relação de áreas versus relação de massas (produto/padrão), fornecendo a equação da reta dos possíveis produtos esperados para a reação de hidroxilação. O Apêndice 7 detalha a construção da curva de calibração para os possíveis produtos cicloexanol e cicloexanona.

As equações da reta obtida para os produtos de hidroxilação do cicloexano (cicloexanol e cicloexanona) estão representadas abaixo:

Equação da reta para determinação do cicloexanol

$$Y = -0,00889 + 0,83282 X \quad (\text{Eq. 12})$$

Correlação linear: 0,9918

Equação da reta para determinação da cicloexanona

$$Y = -0,13051 + 1,5190 X \quad (\text{Eq. 13})$$

Correlação linear: 0,9928

Para a epoxidação do cicloexeno, as curvas de calibração foram obtidas a partir dos sistemas epoxicicloexano/n-octanol, cicloex-2-en-1-ol/n-octanol, cicloex-2-en-1-ona/n-octanol e iodobenzeno/n-octanol, utilizando o solvente DCM grau espectroscópico, a partir da relação de áreas (produto/padrão) versus relação de massas (produto/padrão). As curvas de calibração forneceram as equações da reta dos possíveis produtos esperados para a reação de epoxidação do cicloexeno.

As equações das retas obtidas para os produtos de epoxidação do cicloexeno estão representadas abaixo:

Equação da reta do produto epoxicicloexano

$$Y = -0,03119 + 1,35682 X \quad (\text{Eq. 14})$$

Correlação linear: 0,9997

Equação da reta do produto cicloex-2-en-1-ol

$$Y = 0,04548 + 1,31373 X \quad (\text{Eq. 15})$$

Correlação linear: 0,9971

Equação da reta do produto cicloex-2-en-1-ona

$$Y = 0,12610 + 1,18958 X \quad (\text{Eq. 16})$$

Correlação linear: 0,9960

Equação da reta do produto iodobenzeno

$$Y = -0,04315 + 0,69622 X \quad (\text{Eq. 17})$$

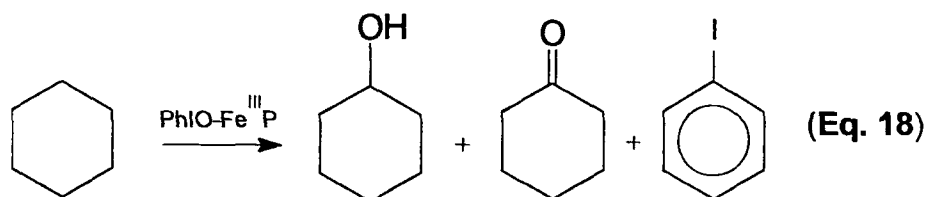
Correlação linear: 0,9983

Através das equações das retas obtidas foi possível relacionar as áreas dos picos dos produtos obtidos nos cromatogramas das soluções das reações de catálise com suas concentrações, conhecendo-se a concentração de n-octanol (padrão interno) e a área de seu pico cromatográfico obtido na reação de oxidação.

IV-6.2 Reações de oxidação do cicloexano por iodobenzeno catalisada por FeTCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-FeTCPP)

As reações de oxidação do cicloexano foram realizadas utilizando a ferroporfirina (FeTCPP) imobilizada em sílica gel funcionalizada como catalisador na presença de iodobenzeno como doador de oxigênio. Neste tipo de reação, são formados

cicloexanol, cicloexanona e iodobenzeno (PhI). A equação 18 mostra os produtos principais de oxidação do cicloexano:



Tem-se observado na literatura, que as metaloporfirinas sintéticas livres ou imobilizadas apresentam atividade catalítica na oxidação do cicloexano. Entretanto, sistemas imobilizados têm-se mostrado mais eficientes permitindo a fácil recuperação do catalisador, e impedindo sua desativação pela aproximação dos planos porfirínicos⁽⁶⁰⁾.

Groves e colaboradores^(23a) foram os primeiros a relatar que a ferroporfirina Fe(TPP)Cl catalisava a transferência de átomos de oxigênio do iodobenzeno para cicloexano produzindo cicloexanol, em meio de diclorometano, com rendimento de cerca de 8%. Através deste sistema, Groves efetuou reações de hidroxilação^(23b) e de epoxidação^(23c). Neste estudo, o álcool foi obtido sem subsequente oxidação a cetona (alta seletividade).

É conhecido também na literatura⁽³⁻¹⁰⁾, que em reações de hidroxilação de cicloexano catalisada por metaloporfirinas e com o doador de oxigênio iodobenzeno, os rendimentos de cicloexanol e cicloexanona dependem de vários fatores como: temperatura, relação de número de mols (catalisador:doador de oxigênio:substrato), tipo do metal e dos substituintes da porfirina, tipo do solvente utilizado na reação e estrutura da porfirina.

Na Tabela 18 são apresentados os resultados das reações de oxidação do cicloexano com o catalisador SF-FeT_CPP, em termos de relação da quantidade de matéria: substrato:PhIO:catalisador, solventes empregados e rendimento de cicloexanol e cicloexanona. Passemos então à discussão dos fatores que afetaram a atividade catalítica da SF-FeT_CPP.

Os resultados observados na Tabela 18, indicam a probabilidade de boa atividade catalítica da ferroporfirina ancorada nas condições idealizadas de reação.

Observa-se que a conversão do substrato a cerca de 60% dos produtos oxidados é possível (reação nº 2).

As reações de oxidação do cicloexano foram efetuadas variando-se a relação em número de mols de cicloexano:PhIO:metaloporfirina e variando-se também o tipo de solvente (ACN, DCM e mistura dos solventes ACN:DCM (1:1)).

Tabela 18 – Rendimentos de cicloexanol e cicloexanona em reações de oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por SF-FeTCPP.

Nº reação	Solvente	Proporção Cicloexano:PhIO:Catal.	% col	% cona	% total conversão	Seletividade c-ona:c-ol
1	ACN	3000:1:1	11,0	36,0	47,0	3:1
2	DCM		14,6	44,0	58,6	3:1
3	ACN:DCM		9,2	25,4	34,6	3:1
4	ACN	3000:10:1	1,6	2,4	4,0	1,5:1
5	DCM		2,4	3,8	6,2	1,5:1
6	ACN:DCM		2,0	3,1	5,1	1,5:1
7	ACN	3000:100:1	0,2	0,4	0,6	2:1
8	DCM		0,4	0,5	0,9	1:1
9	ACN	400:100:1	0,1	0,4	0,5	4:1
10	DCM		0,3	0,4	0,7	1,5:1
11	ACN	50:100:1	0,1	0,4	0,5	4:1
12	DCM		0,1	0,4	0,5	4:1
13	ACN	50:10:1	0,5	3,4	3,9	7:1
14	DCM		1,0	3,2	4,2	3:1

Condições das reações: atmosfera inerte de argônio, tempo de reação = 3 horas, [SF-FeTCPP] = $5,35 \times 10^{-5}$ mol de FeTCPP/g de sílica, ausência de luz, temperatura = 0°C, agitação magnética, quantidade de solvente = 300 µL. As reações numeradas de 1-14 representam uma média de resultados observados.

Foi observado que a agitação magnética (em oposição a manual ou ultra-som) foi mais efetiva neste tipo de reação. Além disso, adotou-se a temperatura de 0 °C, bem como ausência de luz, baseado em trabalhos realizados pelo nosso grupo de pesquisa⁽³⁰⁾.

Em todas as reações realizadas o rendimento do produto cicloexanona mostrou-se maior frente ao produto cicloexanol. Verificou-se também que tal seletividade para o produto cetona aumenta ao diminuir-se a quantidade de PhIO em relação ao catalisador

SF-FeT CPP. Pode-se observar que a relação doador de oxigênio:catalisador é um fator importante e decisivo no desempenho catalítico desta metaloporfirina suportada.

Estes resultados indicam que a metaloporfirina suportada em sílica gel se mostrou mais seletiva ao produto mais oxidado, a cicloexanona. A produção de cicloexanona pode ser resultado de uma oxidação direta de cicloexano a cetona, ou por reoxidação posterior do álcool à cetona. Tal mecanismo de produção de cetona não foi investigado.

Foi observada uma mudança de coloração da sílica contendo o catalisador SF-FeT CPP no final da reação quando uma maior quantidade de PhIO foi adicionada (PhIO:catalisador 100:1). Esta observação pode indicar que uma grande quantidade de agente oxidante no meio da reação pode contribuir para a destruição do catalisador ferroporfirínico, o que justificaria a sua mudança de cor. Tem-se observado na literatura que o meio altamente oxidante cria grandes possibilidades de destruição oxidativa do anel porfirínico o que levaria à desativação do catalisador⁽⁶¹⁾.

O oposto foi observado quando utilizou-se uma faixa de relação PhIO:catalisador de 1:1 ~ 10:1. Ou seja, não foi observado alteração de coloração da sílica. Além disso, os sobrenadantes destas reações catalíticas foram monitorados por espectroscopia eletrônica UV-Vis e nenhuma lixiviação da metaloporfirina foi observada, garantindo que a ferroporfirina permanece ancorada no suporte após a reação de oxidação, podendo ser reutilizada.

Outro aspecto relevante investigado, foi o efeito do solvente nas reações de oxidação do cicloexano. As reações em diclorometano mostraram-se um pouco mais eficientes do que em acetonitrila e/ou em mistura de solventes. O diclorometano é tradicionalmente utilizado em reações de oxidação de substratos orgânicos catalisados por metaloporfirinas apolares, visto ser ele pouco coordenante ao centro metálico do complexo. No entanto, quando se utilizam porfirinas polares como a tetracarboxifenilporfirina (T CPP) o emprego deste solvente é limitada pela baixa solubilidade do catalisador neste meio. Porém, tal limitação é eliminada quando a porfirina se encontra imobilizada.

Foi utilizado o solvente ACN na tentativa de se obter melhores resultados nas reações de oxidação do substrato cicloexano, visto que o PhIO é pouco solúvel em

DCM. Sendo o PhIO mais solúvel neste solvente, esperava-se que em ACN as reações apresentassem melhores rendimentos visto que o meio facilitaria a reação do catalisador suportado com o doador de oxigênio obtendo-se a espécie ativa. Os resultados obtidos em ACN, também mostraram seletividade para cicloexanona e quanto menor a relação de número de mols PhIO:metaloporfirina maior foi o rendimento observado.

No entanto, os resultados de oxidação do cicloexano tanto para a formação de cicloexanol, quanto para cicloexanona foram inferiores aos observados em DCM. Apesar da baixa solubilidade do PhIO em DCM, parece que este não é um fator limitante para as reações de oxidação do cicloexano. Sendo o substrato cicloexano mais solúvel em DCM que em ACN, o acesso do substrato ao centro catalítico ativo (gerado pela reação do doador de oxigênio com a metaloporfirina) pode ser a etapa determinante da reação.

Com o intuito de promover a miscibilização entre PhIO e cicloexano, optou-se por utilizar uma mistura ACN/DCM 1:1, mas mesmo assim o rendimento dos produtos cicloexanol e cicloexanona foram inferiores em relação ao solvente DCM. Com a mistura de solventes foi observado também seletividade para o produto cicloexanona.

Outro fator estudado, foi a proporção de mols de substrato cicloexano utilizada nas reações de oxidação. Verifica-se que numa maior proporção de substrato frente ao catalisador e ao PhIO, os rendimentos dos produtos melhoraram quando comparado com quantidade menores de substrato. Porém, verifica-se que este também não foi um fator determinante nas reações de oxidação do cicloexano.

As reações foram realizadas em ausência de luz visando evitar a desativação da espécie cataliticamente ativa metal-oxo $[\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]^+$, que pode ser instável frente a radiação eletromagnética. Baixa temperatura foi empregada, para que não houvesse evaporação dos reagentes ou produtos da reação, devido ao aquecimento produzido por agitação.

Os rendimentos foram calculados a partir de uma curva de calibração de cicloexanol e cicloexanona em cicloexano, com n-octanol como padrão interno (para maiores detalhes ver apêndice 7).

a) Reações controle

Foi realizado um estudo comparativo das reações de oxidação do substrato cicloexano em sistemas com e sem a presença da metaloporfirina imobilizada em sílica (reações controle), com o objetivo de avaliar a eficiência (%) e a seletividade dos produtos cicloexanol e cicloexanona.

A Tabela 19 mostra os resultados das reações de oxidação do cicloexano frente ao catalisador SF-FeT CPP e reações controle.

As reações comparativas (com catalisador e/ou sem catalisador SF-FeT CPP) foram efetuadas mantendo-se constante a relação de número de mols de cicloexano:PhIO:catalisador na proporção 3000:10:1.

Nas reações controle, cujos resultados estão apresentados na Tabela 19, observa-se maior seletividade para o produto cicloexanona em relação ao produto cicloexanol. Porém, ao se comparar as reações controle (sem o catalisador SF-FeT CPP) (1 a 12) e as reações contendo o catalisador SF-FeT CPP (13 a 15) verifica-se um aumento de rendimento do produto cicloexanol nas reações realizadas na presença da sílica gel funcionalizada contendo a metaloporfirina imobilizada.

Nas reações realizadas na presença da ferroporfirina em solução, numa catálise homogênea (resultados das reações 7 a 9), observa-se uma conversão aos produtos álcool e cetona inferior a conversão observada para a ferroporfirina imobilizada (resultados das reações 13 a 15) nas mesmas condições de reação.

A ferroporfirina em solução também apresenta baixa seletividade para álcool (resultados das reações 7 a 9).

Comparando-se os resultados das linhas (7 a 9 e 13 a 15) podemos concluir que a imobilização da ferroporfirina em sílica gel funcionalizada produz um catalisador mais eficiente que a ferroporfirina em solução.

Tabela 19 – Resultados das reações de oxidação do cicloexano.

Nº	Catalisador	Solvente	Quantidade de matéria do catalisador e sua concentração na sílica	% col	% cona	% total conversão dos produtos	Seletividade c-ona:c-ol
1	SF-3APTS	ACN	$1,30 \times 10^{-3}$ mol de 3APTS/g de sílica	0,5	1,6	2,1	3:1
2		DCM		0,2	1,0	1,2	5:1
3		ACN:DCM		-	0,1	0,1	-
4	SF-Fe	ACN	$7,28 \times 10^{-4}$ mol de ferro/g de sílica	0,7	2,2	3,0	3:1
5		DCM		0,6	2,0	2,6	3:1
6		ACN:DCM		0,1	0,4	0,5	4:1
7	FeTCPP*	ACN	$1,1488 \times 10^{-6}$ mol de FeTCPP	0,5	1,0	1,5	2:1
8		DCM		1,2	1,2	2,4	1:1
9		ACN:DCM		0,8	1,1	1,9	1,4:1
10	Ausência de catalisador	ACN	-	0,9	4,3	5,2	5:1
11		DCM		0,7	3,4	4,1	5:1
12		ACN:DCM		0,3	2,5	2,8	8:1
13	SF-FeTCPP	ACN	$5,35 \times 10^{-5}$ mol de FeTCPP/g sílica	1,6	2,4	4,0	1,5:1
14		DCM		2,4	3,8	6,2	1,6:1
15		ACN:DCM		2,0	3,1	5,1	1,5:1

Condições das reações: atmosfera inerte, tempo de reação = 3 horas, ausência de luz, temperatura = 0°C, agitação magnética, quantidade de solvente = 300 μ L. Proporção de Substrato:PhIO:catalisador 3000:10:1. *A ferroporfirina foi utilizada como catalisador em catálise homogênea.

b) Efeito da agitação

O meio de agitação empregado para a maior parte das reações de oxidação pelo cicloexano realizadas neste trabalho foi por agitação magnética. A temperatura foi rigorosamente controlada a 0 °C para evitar evaporação dos reagentes e produtos durante o curso da reação. Não foi observado desancoramento da porfirina no suporte após o término das reações por agitação magnética, sendo que os sobrenadantes das soluções do catalisador SF-FeTCPP foram monitorados por espectroscopia eletrônica UV-Vis. Tal estudo foi realizado para termos um controle da lixiviação da metaloporfirina durante a reação, pois a agitação magnética poderia destruir a sílica suportada por microparticulação podendo inclusive levar a lixiviação da metaloporfirina.

Outro meio de agitação analisado foi através de ultra-som, porém foi observado menor rendimento frente a agitação magnética (Tabela 20). Tal efeito pode ser o resultado da seguinte observação: o ultra-som pode promover um grande aquecimento local, sendo extremamente difícil o controle da temperatura pelo tempo da reação analisado (3 horas). O aquecimento pode levar à destruição do catalisador ou mesmo sua desancoragem. Foi observado também que a reação por agitação por ultra-som foi mais seletiva para o produto cicloexanona.

Tabela 20 – Efeito do tipo de agitação na atividade catalítica de SF-FeTCPP

Agitação	Solvente	% col	% cona
Magnética	ACN	11,0	36,0
ultra-som	ACN	6,2	8,5

Condições: atmosfera inerte, temperatura = 0°C, tempo de reação = 3 horas, razão molar cicloexano:PhIO:SF-FeTCPP 3000:1:1, [SF-FeTCPP] = $5,35 \times 10^{-5}$ mol FeTCPP/g de sílica.

c) Teste catalítico da sílica SF-FeTCPP acetilada

Conforme descrito no item III-5, foi realizado também a proteção dos prováveis grupos aminopropila livres na superfície da sílica gel da ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada através da reação de acetilação. Tal proteção foi realizada com o intuito de minimizar as possíveis reações secundárias que poderiam acontecer na superfície da sílica gel, diminuindo assim a capacidade catalítica do sistema.

A Tabela 21 mostra os resultados da utilização do sólido obtido após reação de acetilação como catalisador na reação de oxidação do cicloexano comparado à sílica que não foi acetilada. Para efeito de comparação, foram realizadas as reações com o catalisador contendo a mesma concentração: $1,80 \times 10^{-5}$ mol de FeTCPP/g de sílica. Pode-se observar resultados de reações de oxidação semelhantes ou inferiores quando comparamos o sistema acetilado com o não acetilado. Tal comportamento semelhante do sólido acetilado em relação ao não acetilado pode levar a duas conclusões:

1) a reação de acetilação não se processou e o sólido que pensava-se estar acetilado continua semelhante ao sólido de partida.

2) a acetilação dos grupos amino da sílica não resultou na melhora da atividade catalítica, visto que estes grupos amina não estavam prejudicando a atividade catalítica da ferroporfirina ancorada nesta sílica.

A investigação de qual destas possibilidades está correta (ou mesmo outras possibilidades) não foi realizada neste trabalho.

Tabela 21 – Teste catalítico da sílica SF-FeTCPP acetilada

Catalisador	Solvente	% col	% cona
SF-FeTCPP	ACN	10,6	29,0
SF-FeTCPP acetilado	ACN	7,0	22,1

Condições: atmosfera inerte, temperatura = 0°C, tempo de reação = 3 horas, razão molar cicloexano:PhIO:SF-FeTCPP 3000:1:1.

d) Reutilização do catalisador SF-FeTCPP

Foi realizado um estudo da possibilidade de reutilização da sílica gel contendo ferroporfirina, visto que esta aparentemente não sofria destruição após as reações de oxidação com baixa relação de PhIO. Para isto foi reutilizada a sílica SF-FeTCPP nas condições de reação que apresentaram maiores rendimentos dos produtos de oxidação.

A Tabela 22 traz os resultados da reutilização do catalisador SF-FeTCPP. Os sólidos foram reutilizados duas vezes e o procedimento foi o mesmo empregado para a primeira reação.

Observou-se uma progressiva diminuição da atividade catalítica da SF-FeTCPP na primeira e segunda reutilizações. Considerando-se que não foi observada a desancoragem da ferroporfirina após cada reação, tal diminuição de rendimento embora pequeno pode ser atribuído à desativação do catalisador via oxidação destrutiva em pequena escala de tal forma que mudanças perceptíveis de cor do suporte não foram passíveis de observação.

Tabela 22 – Resultados da reutilização do catalisador SF-FeTCPP

Catalisador	Reação	Solvente	% col	% cona
SF-FeTCPP	1	ACN	11,0	36,0
	2	ACN	8,7	24,2
	3	ACN	7,1	23,9

Condições: atmosfera inerte, temperatura = 0°C, tempo de reação = 3 horas, razão molar cicloexano:PhIO:SF-FeTCPP 3000:1:1. [SF-FeTCPP] = $5,35 \times 10^{-5}$ mol FeTCPP/g de sílica.

e) Estrutura da porfirina

A ferroporfirina (FeTCPP) se mostrou aparentemente resistente frente a degradação oxidativa em reações de oxidação do cicloexano quando imobilizada em suporte inorgânico como a sílica gel funcionalizada, porém não foram observados altos rendimentos e seletividade para o produto álcool.

A tetracarboxifenilporfirina (Figura 10) possui em sua estrutura grupos volumosos substituídos nas posições meso (quatro grupos benzóicos), o que pode garantir uma grande estabilidade frente a degradação oxidativa do anel porfirínico causada pela aproximação de anéis porfirínicos durante uma reação.

Conforme descrito na literatura, porfirinas tetra-aril substituídas por grupos volumosos e/ou eletronegativos nas posições orto, meso ou para dos grupos arilas meso substituintes são denominadas de porfirinas de segunda geração⁽¹⁴⁾. A proteção estérea na periferia da metaloporfirina aumenta o tempo de vida da espécie catalítica intermediária resultando num catalisador mais eficiente⁽⁶²⁾.

Outra possibilidade de melhoria da estrutura de ferroporfirina na intenção de estabilidade frente a reações de catálise foi a introdução de grupos retirantes de elétrons (principalmente halogêneos) nas periferias dos substituintes meso do anel⁽¹⁴⁻²²⁾. Esta substituição levou a bons resultados de oxidação.

Nas tetraarilporfirinas, os efeitos eletrônicos benéficos dos substituintes halogenados nos grupos arilas podem ser transferidos ao anel porfirínico somente por indução. Uma alternativa visando aumentar a estabilidade do anel porfirínico por efeito indutor eletrônico foi a introdução na estrutura do anel de substituintes retiradores de elétrons diretamente ligados ao macrocíclico nas posições β -pirrólicas da estrutura da

porfirina (denominados de catalisadores de terceira geração). Tal introdução visou sensibilizar com mais eficiência o centro metálico em relação às substituições nas posições meso efetuadas nos anéis arilas (porfirinas de segunda geração)⁽¹⁴⁾.

A ferroporfirina FeTCPP não mostrou boa atividade catalítica frente às reações de oxidação de cicloexano em catálise homogênea e heterogênea. Embora a porfirina TCPP apresente grupos benzóicos volumosos que impedem a aproximação efetiva de anéis porfirínicos em meio homogêneo (ou heterogêneo caso as metaloporfirinas estejam ancoradas em um suporte) o que de outra forma pode levar a auto oxidação destrutiva ou mesmo dimerização, tais grupos volumosos parecem não garantir um efetivo efeito eletrônico no anel porfirínico no que se refere a estabilizar uma possível espécie catalítica ativa do tipo Fe-oxo, onde o ferro encontra-se em alto estado de oxidação (Fe^{IV} ou Fe^{V}).

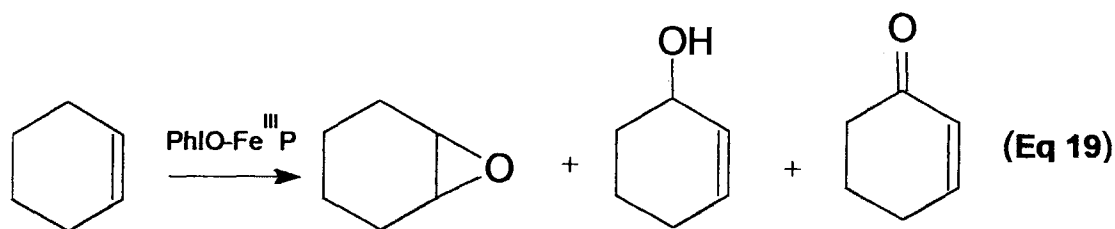
O efeito retirador de elétrons causado, por exemplo, pela presença de halogêneos na periferia do anel não é conseguido pela presença do grupo carboxílico presente nos substituintes meso fenilas da porfirina TCPP. A presença de grupos carboxílicos inclusive parece interferir negativamente nas reações de hidroxilação de alcanos visto que a ferroporfirina FeTPP que se difere da FeTCPP apenas pela ausência dos grupos carboxílicos no anel fenila apresentou, em solução, rendimentos da ordem de 8% conforme descrito por Groves para oxidação de cicloexano a álcool^(23a).

IV-6.3 Reações de epoxidação do cicloexeno por iodobenzeno catalisada por FeTCPP imobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-FeTCPP)

As reações de epoxidação do cicloexeno foram realizadas utilizando a ferroporfirina (FeTCPP) imobilizada em sílica gel funcionalizada como catalisador na presença de iodobenzeno como doador de oxigênio.

A oxidação do cicloexeno por compostos modelo de citocromo P-450 produz como produto preferencial o epoxicicloexano. Além deste, dois produtos da oxidação alílica de cicloexeno também são observados: o cicloex-2-en-1-ol e cicloex-2-en-1-ona.

A utilização de iodobenzeno como oxidante, leva a iodobenzeno (PhI) como seu produto. A reação 19 mostra os produtos de oxidação do cicloexeno:



Na Tabela 23 são apresentados a média dos resultados observados nas reações de epoxidação do cicloexeno com o catalisador SF-FeTCPP. Estão colocados também os resultados obtidos com as variáveis: relação da quantidade de matéria substrato:PhIO:catalisador, solventes empregados, além dos rendimentos dos produtos esperados.

As variáveis: tempo de reação, temperatura, tipo de agitação do meio de reação foram mantidas constante visto que se mostraram otimizadas nas reações de hidroxilação do cicloexano.

Tabela 23 – Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloexeno por PhIO utilizando o catalisador SF-FeTCPP.

Nº	Solvente	Proporção Sub:PhIO:FeP	Epóxido %	c=ol %	c=ona %	PhI %	% de Conversão
1	ACN	2500:30:1	2,9	37,8	55,0	75,0	95,7
2		2500:10:1	6,9	50,0	84,0	80,0	140,9
3	DCM	2500:30:1	5,3	32,0	34,0	73,0	71,3
4		2500:10:1	10,0	16,0	16,6	71,0	42,6
5	ACN:DCM	2500:30:1	3,4	19,0	21,0	77,6	43,4
6		2500:10:1	14,0	34,0	24,6	85,0	72,6

Condições das reações: atmosfera inerte, tempo de reação = 3 horas, ausência de luz, temperatura = 0°C, agitação magnética, quantidade de solvente = 300 µL. [SF-FeTCPP] = 5,35x10⁻⁵ mol de FeTCPP/g de sílica. c=ol (cicloex-2-en-1-ol), c=ona (cicloex-2-en-1-ona).

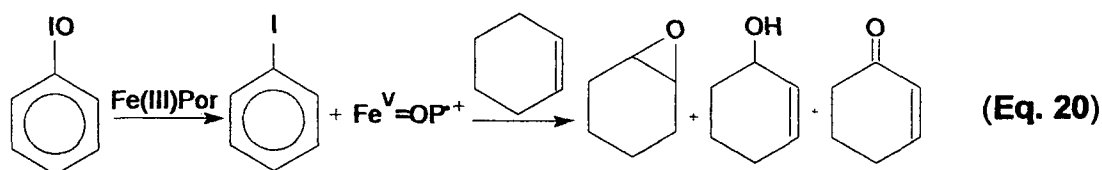
Na Tabela 23 observam-se resultados que indicam a conversão do substrato (cicloexeno) aos produtos esperados. Esta conversão foi de 42,6 até 140,90% (valor de % de conversão).

No entanto, não foi observada a seletividade para o produto epóxido em qualquer condição estudada. Observou-se que em todas as reações a conversão para os produtos alílicos (álcool e cetona) foram maiores.

Tem-se observado na literatura que boa conversão de alcenos à epóxidos é esperada para sistemas catalíticos modelo do citocromo P-450^(3-23b-63). Além deste produto, observa-se também em muitas situações, uma pequena conversão à álcool e cetona.

Em muitas reações de oxidação de alcenos (principalmente cicloexeno), observa-se alta produção de álcool e cetona (produtos alílicos) perfazendo em muitos casos um total de rendimento superior a 100% (% epóxido + % álcool + % cetona)⁽²⁸⁻⁶¹⁾.

Alguns grupos⁽²⁸⁻⁶³⁾ têm observado que nestas situações a conversão do alceno à produtos alílicos ocorre por uma via radicalar de oxidação pela presença de oxigênio molecular no meio de reação. Tal via radicalar não envolve a utilização do oxidante PhIO. Sendo assim, podemos observar na Tabela 23 que a % de iodobenzeno (PhI) formada pode indicar diretamente a % de utilização do doador de oxigênio para gerar a espécie catalítica ativa e conseqüentemente, os produtos de reação, epóxido principalmente, além dos produtos alílicos.



Acredita-se que a produção de epóxido só ocorra via espécie catalítica ativa porfirínica⁽²⁸⁻⁶¹⁾, no entanto, os demais produtos podem também ser oriundos da via catalítica ativa e além da oxidação provocada por oxigênio molecular presente no meio da reação.

Sendo assim, observando apenas a coluna da produção de epóxido na Tabela 23, pode-se discutir o efeito catalítico da ferroporfirina suportada em sílica e a influência

do solvente de reação bem como a proporção oxidante:ferroporfirina, visto que a grande produção de produtos alílicos pode indicar no caso deste trabalho a conversão de produtos via oxigênio atmosférico.

Inicialmente, observa-se que na proporção 10:1 (PhIO:FePor) os melhores rendimentos foram observados independentemente do solvente utilizado (reações 2, 4 e 6 da Tabela 23). Tem sido observado na literatura que na presença de excesso de oxidante no meio de reação a ferroporfirina pode sofrer destruição oxidativa do anel porfirínico levando a desativação do catalisador⁽⁶¹⁾.

As reações em mistura de solventes (ACN:DCM reações 5 e 6) se mostraram mais eficientes que as reações realizadas em DCM ou ACN. Estes resultados podem ser explicados baseado na solubilidade dos componentes da reação. Como trata-se de catálise heterogênea a otimização da solubilidade dos reagentes para que eles tenham acesso ao catalisador suportado é extremamente importante.

Observa-se que o PhIO é mais solúvel em ACN, no entanto o substrato cicloexeno é solúvel em DCM. Sendo assim, reações realizadas na mistura de solventes facilita o acesso do PhIO à ferroporfirina gerando o centro catalítico de reação e além disso facilita o acesso do substrato a este centro.

A presença de oxigênio no meio de reação foi evitada pelo desaeramento dos reagentes com argônio. No entanto, este desaeramento não foi eficiente, visto que os produtos alílicos sempre foram observados em quantidade apreciáveis. Acredita-se que a adsorção de O₂ à superfície da sílica é possível e de difícil eliminação.

Não foi observada alteração de coloração da sílica durante as reações de epoxidação do cicloexeno, nas proporções estipuladas na Tabela 23, podendo-se concluir que a metaloporfirina não foi lixiviada durante o processo da reação ou destruída consideravelmente.

As reações de epoxidação também foram realizadas em ausência de luz, visando controlar uma possível desativação da espécie cataliticamente ativa metal-oxo, que pode ser instável frente a radiação eletromagnética. Foram utilizadas em todas as reações temperatura de 0 °C, para que não houvesse evaporação dos reagentes ou produtos da reação, devido ao aquecimento produzido por agitação magnética.

Os rendimentos foram calculados a partir de uma curva de calibração dos produtos de epoxidação esperados, utilizando o n-octanol como padrão interno. O detalhamento de tal curva de calibração está apresentada no apêndice 7.

a) Reações controle

O estudo das reações controle foi realizado com o objetivo de comparar os resultados das reações de oxidação do cicloexeno em sistemas com e sem a presença da metaloporfirina (reações controle) com o objetivo de avaliar a eficiência (%) e a seletividade dos produtos da reação de oxidação do cicloexeno.

A Tabela 24 mostra os resultados das reações de oxidação do cicloexeno mediante ao catalisador SF-FeTCCP e reações controle.

Tabela 24 – Resultados das reações controle de epoxidação do cicloexeno.

Nº	Condições	Quantidade de matéria do catalisador e sua concentração na sílica	Solvente	Epóxido %	c=ol %	c=on a %	Phi %	% Conversão
1	PhIO	-	DCM	3,6	25,6	76,5	86,0	105,7
2	SF-3APTS	$1,30 \times 10^{-3}$	ACN:DCM	0,1	0,6	1,3	1,0	2,0
3	SF-Fe	$7,28 \times 10^{-4}$	ACN:DCM	0,2	1,6	3,7	1,4	5,5
4	SF-FeTCCP	$5,35 \times 10^{-5}$	ACN:DCM	14,0	34,0	24,6	85,0	72,6

Condições das reações: atmosfera inerte, tempo de reação = 3 horas, ausência de luz, temperatura = 0°C, agitação magnética, quantidade de solvente utilizados = 300µL. Proporção substrato:PhIO:catalisador 2500:10:1. c=ol (cicloex-2-en-1-ol), c=ona (cicloex-2-en-2-ona)

Observando os resultados da Tabela 24 verifica-se que as reações das sílicas sem a presença da metaloporfirina (sílica funcionalizada com o grupo 3-APTS e sílica funcionalizada contendo somente o metal ferro SF-Fe) e o doador de oxigênio (reações 2 e 3) não apresentaram atividade catalítica apreciável nas reações de epoxidação, nas proporções (substrato:PhIO:catalisador 2500:10:1). A reação do substrato e o PhIO apresentou conversão ao epóxido de somente 3,6% (reação 1).

Observa-se também que no conjunto de reações como agrupado nº 1, apesar de se observar 86% de PhIO a PhI somente 3,65% de epóxido foi produzido. Baseado neste resultado pode-se considerar que boa parte do PhIO também foi consumido para a produção de álcool e cetona e portanto, a reação na ausência de porfirina também não apresenta seletividade para o epóxido.

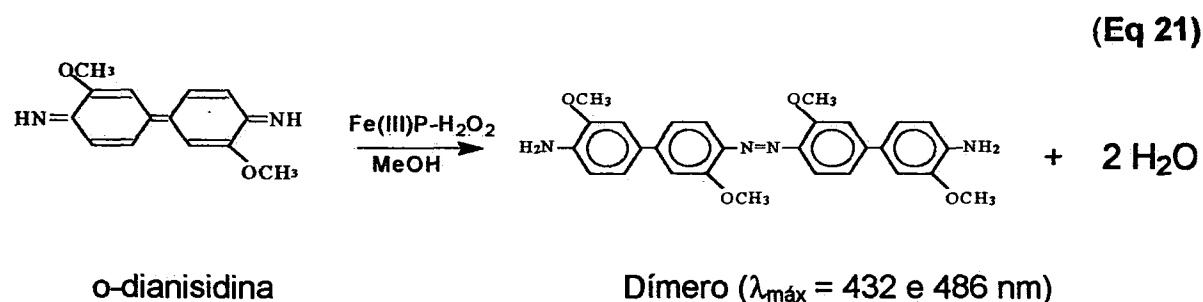
Observa-se ainda, pouca conversão de PhIO a PhI nas reações efetuadas na presença das sílicas (reações 2 e 3), indicando que tais suportes podem inclusive dificultar a reação de oxidação de cicloexeno pelo PhIO.

As reações controle também foram mais seletivas para o produtos alílicos, álcool e cetona, onde foi observado um maior rendimento ao produto cicloex-2-en-1-ona. No entanto, tal produto pode ser oriundo da presença de oxigênio no meio de reação.

IV-6.4 Utilização da FeT CPP immobilizada em sílica gel funcionalizada (SF-FeT CPP) como catalisador da reação de oxidação da o-dianisidina

Um estudo preliminar qualitativo de investigação da atividade catalítica da SF-FeT CPP foi realizado frente as reações de oxidação da o-dianisidina utilizando os oxidantes PhIO e H₂O₂. Este estudo foi realizado com o objetivo de investigar a possível atividade biomimética da ferroporfirina immobilizada em sílica gel funcionalizada como sistema modelo de lignina peroxidase.

Para isso, foi utilizado o substrato o-dianisidina como composto modelo da enzima lignina peroxidase e sua reação de dimerização oxidativa foi investigada. A equação 21 traz a reação oxidativa de dimerização da o-dianisidina por H₂O₂ na presença do catalisador SF-FeT CPP.



A o-dianisidina não apresenta bandas no espectro eletrônico UV-Vis na região de 400 a 700 nm (Figura 33). No entanto, o seu dímero apresenta em solução metanólica bandas nesta região. Desta maneira a técnica espectroscopia eletrônica UV-Vis foi adequada ao monitoramento das reações de oxidação.

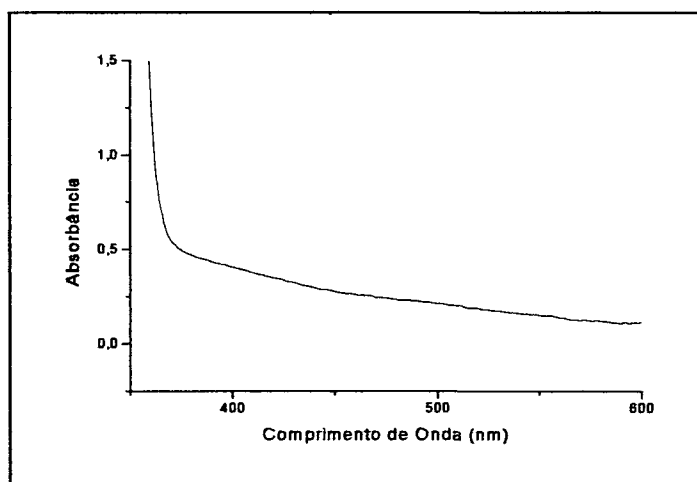


Figura 33 - Espectro de UV-Vis da o-dianisidina, em MeOH.

A seguir, serão discutidas as reações de oxidação da o-dianisidina com a presença e ausência do catalisador SF-FeTCCP em termos de relação da quantidade de matéria oxidante:substrato:catalisador. Cada reação de oxidação da o-dianisidina será discutida com o seu respectivo espectro de UV-Vis.

IV-6.4.1 Reação de oxidação da o-dianisidina com o oxidante PhIO

A Figura 34 mostra o espectro de UV-Vis da reação de oxidação da o-dianisidina utilizando o iodosobenzeno (PhIO) como doador de oxigênio e o catalisador SF-FeTCCP na proporção 10:10:1 (PhIO:o-dianisidina:SF-FeTCCP).

Foi observada a formação instantânea de seu dímero através do aparecimento da coloração marron escuro na solução. Foram observadas as bandas no UV-Vis em 432 e 486 nm características do dímero desejado, concluindo que com o PhIO temos a conversão instantânea ao dímero.

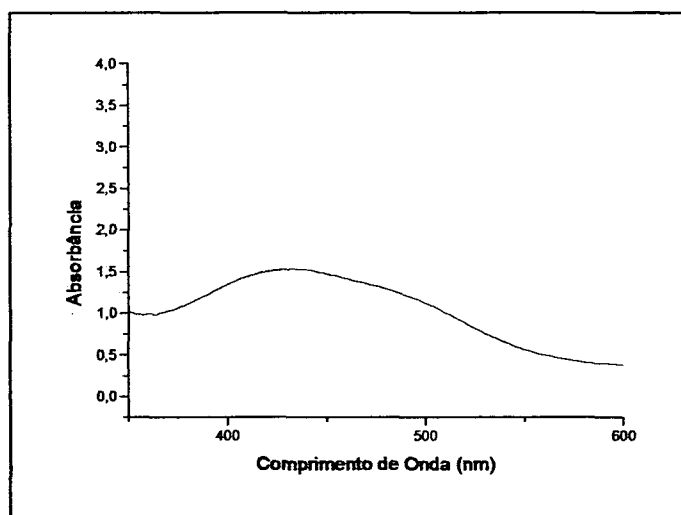


Figura 34 – Espectro de UV-Vis da reação de oxidação da o-dianisidina por PhIO utilizando o catalisador SF-FeTCCP, em MeOH.

A Figura 35 mostra o espectro de UV-Vis da reação de o-dianisidina com o PhIO na ausência do catalisador SF-FeTCCP na proporção 10:10:0 (PhIO:o-dianisidina:ausência de SF-FeTCCP). Foi observado, também, total conversão ao dímero com as respectivas bandas observadas no espectro de UV-Vis em 432 e 486 nm. Pôde-se concluir que o oxidante PhIO por si só converte o substrato ao dímero.

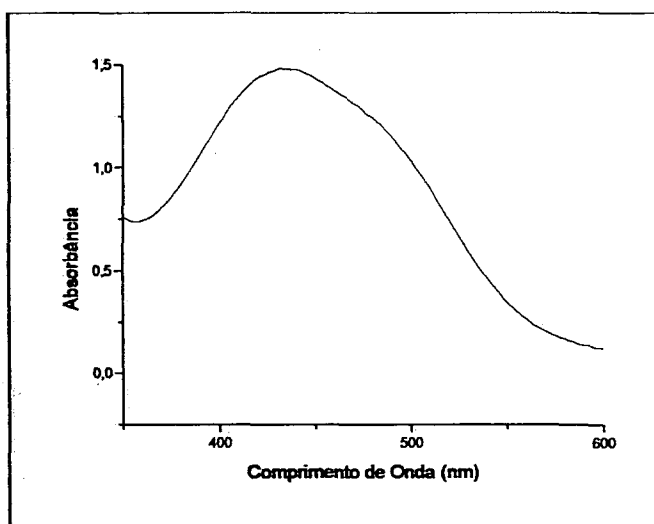


Figura 35 – Espectro de UV-Vis da reação de o-dianisidina por PhIO na ausência do catalisador SF-FeTCCP, em MeOH.

IV-6.4.2 Reação de oxidação da o-dianisidina com o oxidante H₂O₂

A Figura 36 mostra os espectros de UV-Vis da reação de oxidação de o-dianisidina com o H₂O₂ utilizando o catalisador SF-FeTCPP realizado conforme descrito no item III-6.3. Cada espectro da reação de oxidação foi registrado em um intervalo de 5 minutos, sendo o tempo de reação cronometrado da seguinte maneira: nos primeiros dois minutos a sílica foi agitada manualmente e nos três minutos finais a célula de reação foi deixada em repouso para que o material sólido se depositasse no fundo da célula, onde então, pode-se registrar o espectro de UV-Vis da solução sobrenadante. Transcorrido o tempo de 60 minutos, a suspensão foi agitada magneticamente por 30 minutos, para verificar a possibilidade de mudanças espectrais. O material foi deixado em descanso por mais 15 minutos e então registrou-se o espectro final da reação (Figura 36).

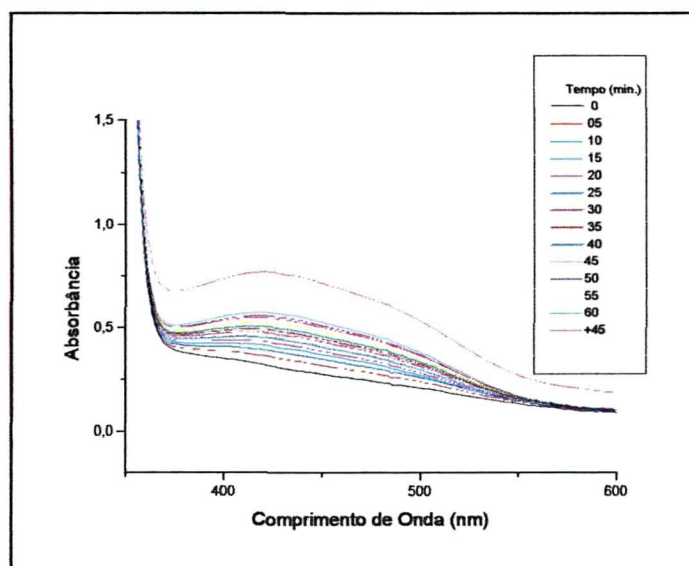


Figura 36 – Espectro da reação da o-dianisidina por H₂O₂ utilizando o catalisador SF-FeTCPP, em MeOH.

Como se pode observar no decorrer da reação, houve um aumento significativo na intensidade das bandas em 432 e 486 nm que é característica da reação de oxidação da o-dianisidina pelo catalisador SF-FeTCPP no tempo de 60 minutos. Quando esta foi agitada magneticamente, houve uma maior interação entre o substrato,

H₂O₂ e o catalisador verificando uma intensificação das respectivas bandas (último espectro após + 45 minutos de agitação).

Durante a reação, não foi observada alteração da coloração da sílica. Tal fato pode indicar que a metaloporfirina não foi destruída durante o processo de reação com H₂O₂ e também não desancorou da sílica visto que no sobrenadante não foi observada a banda Soret em 418 nm típica desta ferroporfirina em solução.

Para confirmar se nas reações de oxidação da o-dianisidina a ferroporfirina imobilizada era um efetivo catalisador e, portanto, modelo biomimético da lignina peroxidase, duas reações controle foram realizadas: (a) a primeira reação se processou na ausência do catalisador SF-FeTCCP e (b) a segunda reação foi realizada pela substituição do catalisador SF-FeTCCP pela sílica funcionalizada com o grupo aminopropiltrióxissilano (SF-3APTS).

Os espectros de UV-Vis das reações controle foram realizados nas mesmas condições fixadas daqueles para a reação contendo o catalisador SF-FeTCCP (Figura 36). As Figuras 37 e 38 mostram os espectros das reações controle.

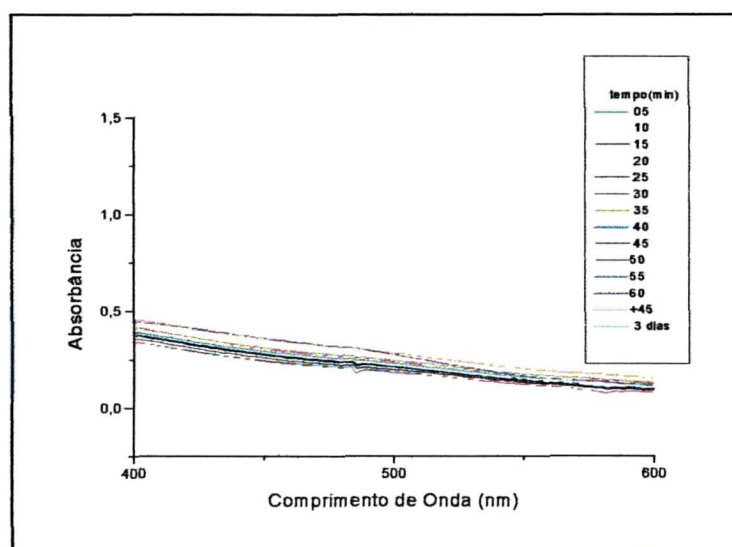


Figura 37 – Espectro de UV-Vis da reação controle (a) contendo o-dianisidina e peróxido de hidrogênio, em MeOH.

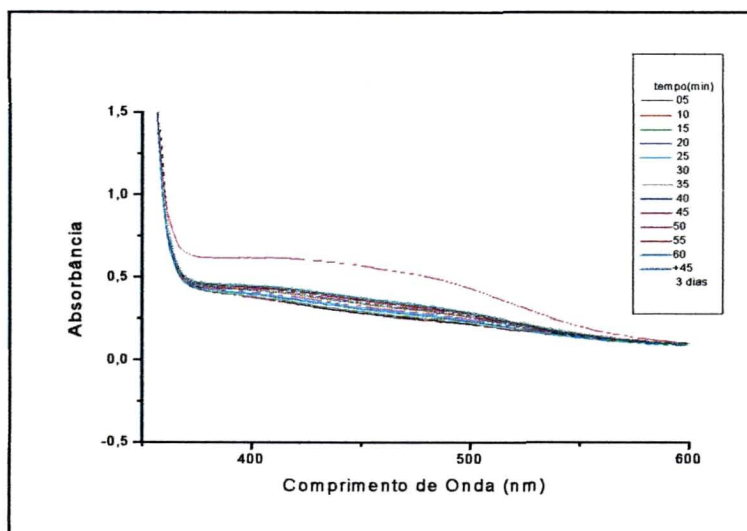


Figura 38 – Espectros de UV-Vis da reação controle (b) contendo o-dianisidina, H_2O_2 e o catalisador sílica SF-3APTS, em MeOH.

Na reação controle (a) contendo o substrato o-dianisidina e o doador de oxigênio H_2O_2 não foi observada nenhuma alteração significativa nos espectros de UV-Vis (Figura 37) na região de 432 e 486 nm, indicando que na ausência da ferroporfirina imobilizada não se observa efetiva conversão ao dímero. Mesmo após três dias de reação não foi observado o produto.

Na reação controle (b) contendo a sílica gel funcionalizada com o grupo 3-APTS somente foi observado aumento de intensidade em seus espectros de UV-Vis quando a reação foi deixada por 3 dias em descanso. Porém, tal aumento de intensidade não foi significativo para se concluir que esse material tenha algum efeito catalítico. Comparando os espectros de UV-Vis das Figuras 36 e 38 (reação com o catalisador SF-FeT CPP e reação contendo a sílica SF-3APTS respectivamente) no tempo final de reação, ou seja, 60 minutos, observa-se que o espectro de UV-Vis da sílica contendo o catalisador SF-FeT CPP se mostrou com uma maior intensificação das bandas em 432 e 486 nm.

Baseado nos resultados discutidos acima e ilustrados nas Figuras 34 à 38, pode-se observar que a FeT CPP imobilizada em sílica gel foi efetiva na conversão de o-dianisidina ao dímero na presença de H_2O_2 . Tal resultado, embora verificado

qualitativamente, indica que este composto pode ser apresentado como um possível modelo biomimético de lignina peroxidase para degradação limpa da lignina no meio ambiente, visto que os produtos esperados para tal reação oriundos do H_2O_2 é a água e o oxigênio.

Além disso, devido ao fato do catalisador estar suportado e não sofrer desancoragem ou destruição da porfirina na reação, é possível a sua reutilização.

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sílica gel foi modificada quimicamente com o grupo orgânico 3-aminopropiltriétoxissilano (3-APTS) e foi utilizada como suporte para o estudo da imobilização da tetracarboxifenilporfirina (TCPP) ligada covalentemente à superfície modificada do suporte. A Figura 13 do item IV-1.1 representa de maneira esquematizada a reação de funcionalização.

O grau de funcionalização do grupo modificador (3-APTS) foi determinado por análise química elementar de C, H e N e análise térmica, resultando em um valor médio de 1,30 mmol de grupos funcionalizados (3-APTS) por grama de sílica.

Através da análise da área superficial específica (método BET) foi possível confirmar a funcionalização do grupo orgânico devido à redução da área superficial da sílica gel. Com os dados da área superficial específica foi possível verificar a quantidade de grupos amino por nanômetro quadrado de superfície de sílica. A proporção de 2,60 grupos NH_2 por nm^2 de superfície de sílica representa uma boa cobertura de superfície, visto que na literatura⁽²⁹⁾ observa-se uma proporção 1,4 - 1,8 moléculas de grupo funcionalizante por nm^2 de superfície.

A imobilização da tetracarboxifenilporfirina (TCPP) em sílica gel funcionalizada foi realizada utilizando o método descrito por Merrifield⁽³⁷⁾, conhecido como síntese peptídica em fase sólida. A porfirina TCPP foi escolhida neste estudo por possuir em sua estrutura o grupo carbonila nas posições meso da porfirina, favorecendo a formação de ligações peptídicas com o grupo amino da sílica gel funcionalizada como proposto por Merrifield. A Figura 18 do item IV-2.1 representa o provável mecanismo para obtenção da porfirina imobilizada.

A partir da análise química elementar de C, H e N e análise térmica foi possível determinar a concentração de porfirina imobilizada por grama de sílica obtendo-se um valor médio de 0,0961 mmol TCPP/g de sílica representado na Tabela 6 do item IV-2.2.

A medida de área superficial específica (método BET) também foi eficiente para confirmar a imobilização da porfirina, verificando uma redução significativa da área superficial quando comparada com a sílica gel. Porém, quando comparada com a sílica funcionalizada com o grupo orgânico, observa-se um pequeno aumento da área

superficial. Tal aumento é justificado pela presença da porfirina visto que sua estrutura imobilizada no suporte pode colaborar para esta expansão da área.

Através dos valores obtidos das análises química e térmica e do método BET foi possível calcular o grau de imobilização da porfirina TCPP no grupo aminopropila na sílica gel por unidade de área. Tais resultados mostraram um valor de 0,19 moléculas por nm^2 de sílica, sendo inferior à capacidade de ligação da sílica funcionalizada (0,22 moléculas de porfirina por nm^2). Conforme descrito na literatura⁽⁴²⁻²⁹⁾ a capacidade de ligação da porfirina aos grupos funcionalizantes não ultrapassa de 50%. A reação de imobilização da porfirina se mostrou bem eficiente e a porfirina imobilizada foi de 87%, superior aos resultados citados em literatura.

Outro resultado importante observado foi a determinação da distância média entre as moléculas imobilizadas, obtendo-se um distanciamento de cerca de 23 Å. Tal distância é suficiente para impedir aproximações entre os anéis porfirínicos que poderiam levar a formações de espécies diméricas não catalíticas, bem como aproximação de uma espécie catalítica a outra, oxidando-a destrutivamente.

Um outro ponto importante neste trabalho, foi a confirmação da imobilização da porfirina TCPP ligada covalentemente na superfície da sílica gel pré-modificada pelo grupo aminopropila, bem como a eficiência da utilização do catalisador DCHC. Para esta investigação foram realizadas duas reações paralelas uma com a presença do catalisador e a outra com a ausência do catalisador. Os sobrenadantes das soluções dos sólidos obtidos foram coletados quantitativamente e analisados por espectroscopia eletrônica UV-Vis. Observando os dados da Tabela 12 do item IV.3.1 verifica-se que apenas 7% da porfirina imobilizou na sílica funcionalizada na reação onde não se utiliza o catalisador DCHC e 52% na reação em que se utiliza o DCHC. Portanto a utilização do catalisador foi fundamental para promover a ligação da porfirina na sílica.

Com o objetivo de remover a porfirina aderida ao suporte por interações eletrostáticas, as sílicas obtidas com e/ou sem a presença do catalisador foram submetidas ao tratamento com um outro reagente orgânico (4-dimetilaminopiridina) visto que esta base pode se ligar ao grupo amino da sílica liberando a porfirina em solução. Com os resultados da Tabela 15 do item IV.3.2 observa-se que 17% da porfirina foi removida quando na ausência do catalisador (DCHC) e nenhuma remoção

da porfirina foi observada quando na presença do catalisador (DCHC). Com base nesses resultados, pode-se concluir que com a presença do catalisador (DCHC) na reação de imobilização, houve uma maior interação da porfirina com a sílica, podendo indicar a efetiva ligação covalente como descrito em literatura⁽³⁷⁾.

A reação de metalação da porfirina TCPP imobilizada na sílica gel funcionalizada com íons de ferro(III) foi realizada utilizando o solvente DMF, tendo este se mostrado um útil e excelente meio reacional devido a miscibilização promovida entre a porfirina e o sal metálico utilizado. O esquema da reação de metalação da porfirina está representado na Figura 27 do item IV-4.1.

A confirmação da metalação foi realizada por espectroscopia eletrônica UV-Vis observado pelo deslocamento da Banda Soret de 424 nm para 418 nm e pela redução de duas bandas na região do visível, uma observada em 486 nm e outra em 580 nm quando comparada da imobilização da porfirina.

A concentração da ferroporfirina imobilizada em sílica gel funcionalizada foi determinada pelas análises térmica e química sendo que um valor médio de 0,0526 mmol de ferroporfirina por grama de sílica foi obtido. A quantidade de íons ferro(III) metalando a porfirina presente na sílica foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. Obteve-se um valor igual a 0,044 mmol de ferro(III) por grama de sílica. Pode-se concluir que cada íon Fe(III) pode estar complexado a um anel porfirínico.

Não foram observadas mudanças significativas na área superficial específica para a ferroporfirina imobilizada quando comparado com a porfirina imobilizada. Entretanto, através deste método foi possível determinar a distância média de 3,27 nm entre as moléculas de FeTCPP imobilizadas. Observa-se que com o aumento da distância entre as moléculas de FeTCPP ocorre menor probabilidade de interações entre os anéis porfirínicos evitando a formação de espécies não catalíticas ou destruição por oxidação.

O espectro de RPE obtido para a sílica SF-FeTCPP (Figura 30) sugere a presença de ferroporfirinas imobilizadas em sólido com distorção do anel porfirínico com sinais em $g = 4,3$ e $g = 9,0$ referente a Fe(III) spin alto com distorção rômica.

A reação de acetilação dos grupo aminopropila remanescentes na superfície da sílica gel foi realizada com o intuito de promover uma proteção desses grupos evitando

assim possíveis reações secundárias competitivas entre as espécies livres (NH_2) não utilizadas no processo de imobilização e os agentes oxidantes da reação, levando a sub-produtos indesejáveis. A Figura 31 mostra o possível esquema de acetilação da sílica SF-FeTCCP.

A caracterização da sílica SF-FeTCCP acetilada foi realizada por análise química elementar de carbono e por espectroscopia eletrônica UV-Vis. A análise por espectroscopia de UV-Vis mostrou um pequeno deslocamento da Banda Soret para o material acetilado coerente com os dados observados por Mansuy. Na análise química foi observado um aumento da porcentagem de carbono o que pode indicar que alguma reação de acetilação ocorreu, porém dados conclusivos não foram obtidos para a reação de acetilação.

A caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) não foi conclusivo para as sílicas modificadas (SF-3APTS, SF-TCCP, SF-FeTCCP e SF-FeTCCP acetilada) pois devido as baixas concentrações dos grupos funcionalizantes e da porfirina na superfície da sílica, as principais bandas esperadas para a caracterização destes grupos na sílica, não apresentaram intensidades suficientes para serem detectadas diante das intensas bandas apresentadas pela sílica gel.

Os resultados das reações de oxidação do cicloexano em condições otimizadas apresentadas na Tabela 18 do item IV-6.2, indicam boa conversão aos produtos de reação álcool e cetona e maior seletividade para o produto cicloexanona. Observa-se também que tal seletividade aumenta ao diminuir a quantidade de PhIO.

Quando o catalisador FeTCCP foi utilizado em reações de catálise homogênea a conversão dos produtos de reação foi inferior ao resultado da catálise heterogênea observados na Tabela 19 (reações controle). Pode-se concluir que o catalisador imobilizado em sílica gel se mostrou mais eficiente que o catalisador em solução ou que as reações sem nenhum catalisador.

As reações de oxidação do cicloexeno na presença de PhIO utilizando o catalisador SF-FeTCCP mostrados na Tabela 23 indicaram boa conversão para os produtos esperados (epóxido, álcool e cetona). Porém as reações não foram seletivas

para o produto principal (epoxicicloexano) e em todas as reações a conversão para os produtos alílicos (álcool e cetona) foram superiores.

Foi investigado também a atividade catalítica da SF-FeTCPP frente as reações de oxidação de o-dianisidina utilizando H_2O_2 . Embora qualitativo, os resultados observados indicaram que este composto pode ser potencialmente um possível modelo biomimético de lignina peroxidase.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - GROVES, J. T. e MC MURRY, T. J. em "**Citocrome P-450, Structure, Mechanism and Biochemistry**", Ed. Plenum. Press, (1986).
- 2 - MEUNIER, B., **Bull. Soc. Chim. Fr.**, v. 4, 578, (1986).
- 3 - TRAYLOR, T. G. e MIKSZTAL, A. R., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 111, 7443, (1989).
- 4 - BEDIQUI, F., **Coor. Chemistry Reviews**, v. 144, 39, (1995).
- 5 - MEUNIER, B., **Chemical Reviews**, v. 92, 1411, (1992).
- 6 - MANSUY, D., **Pure and Appl. Chem.**, v. 62, 741, (1990).
- 7 - KAIN, W. e SCHWEDERSKI, B., "**Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life**", Ed. Wiley, (1994).
- 8 - STONE, A. e FLEISCHER, E., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 11, 90, (1968).
- 9 - CARRADO, K. A., THIYAGARAJAN, P., WINANS, R. E. e BOTTO, R. E., **Inorg. Chem.**, v. 30, 794, (1991).
- 10 - NAKAGAKI, S., "**Perclorato de {5,10,15,20- tetrakis (4-metilpiridil porfirina de Fe^{III})} como composto modelo de citocromo P-450- ferroporfirinas de alta valência**". Dissertação de Mestrado, IQ - UNESP - Araraquara - SP, (1988).
- 11 - PAULA, J. C., WALTERS, V. A., JACKSON, B. A. e CARDOZO, K., **J. Phys. Chem.**, v. 99, 4373, (1995).
- 12 - ADLER, A. D., LONGO, F. R., KAMPAS, F., KIM, J., **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 32, 2443, (1970).
- 13- MURARASHI, S. I., NAOTA, T. e KOMIYA, N., **Tetrahedron Lett.**, v. 36, 8059, (1995).
- 14 - MANSUY, D., **Coordenation Chemistry Reviews**, v. 125, 129, (1993).
- 15 - SCHUCHARDT, U.; CARVALHO, W. A., SPINACÉ, E. V., **Acc. and Rapid Commun in Synth. Org. Chem. (Synlett)**, v. 10, 713, (1993).
- 16 - DOLPHIN, D., TRAYLOR, T. G., XIE, L. Y., **Acc. Chem. Res.**, v. 30, 251, (1997).
- 17 - TABUSHI, I., **Coord. Chem. Ver.**, v. 1, 86, (1988).
- 18 - DAWSON, J. H., **Science**, v. 240, 239, (1988).

- 19 - MANSO, C. M. C. P., **Ferroporfirinas Catiônicas Cloro-Substituídas em Sistemas Homogêneos e Heterogeneizados: Caracterização Atividade Catalítica**, Tese de Doutorado, F.F.C.L. USP Ribeirão Preto – SP, (1998).
- 20 - LIPPARD, J. S. e BERG, M. J. **Principles of Bioinorganic Chemistry**, University Science Books, Mile Vally – California, 5, (1994).
- 21 - QUINTANA, C.A., ASSINK, R. A. e SHELNUT, J. A., **Inorg. Chem.**, v. 28, 3221, (1989).
- 22 - TRAYLOR, T. G., HILL, K. W., FANN, W. P., TSUCHIJA, S. e DUNLAP, B. E., **Am. Chem. Soc.**, v. 114, 1308, (1992).
- 23 - (a) GROVES, J. T.; NEMO, T. E., e MEYER, R. S., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 101, 1032 (1979). (b) GROVES, J. T. e Nemo, T. E., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, 5786, (1983). (c) GROVES, J. T. e NEMO, T. E., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, 6243, (1983).
- 24 - COOKE, P. R.; GILMARTIN, C.; GRAY, W. G., e SMITH-LINDSAY, J. R., **J. Chem. Soc. Perkin Trans 2**, 1573, (1995).
- 25 - AIROLDI, C. e FARIAS, R.F., **Química Nova**, 23, nº 4, 496, (2000).
- 26- IAMAMOTO, Y.; ASSIS, M. D.; CIUFFI, K. J.; PRADO, C. M. C.; PRELLWITZ, B. Z., MORAES, M.; NASCIMENTO, O. R.; SACCO, H. C.; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 116, 365, (1997).
- 27 - ARAKAKI, L. N. H. e AIROLDI, C., **Química Nova**, V. 22, nº 2, 246, (1999).
- 28 - LINDSAY-SMITH J. R. e ASSIS, M. D. A., **J. Chem. Soc. Perkin. Trans.**, nº 2, 2221, (1998).
- 29 - LEAL, O.; ANDERSON, D. L.; BOWMAN, R. G.; BASOLO, F.; BURWELL Jr R. L., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 97 (18), 5125, (1975).
- 30 - XAVIER, C. R., **Estudo do Encapsulamento de Metaloporfirinas na Zeólita NaY. Caracterização dos Produtos e Estudo da Atividade Catalítica**, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba – PR, (1998).
- 31 - WEISS, J., WYTKO, J. A. e GRAF, E., **J. Org. Chem.**, 57, 1015, (1992).
- 32 - MEUNIER, B. e LABAT, GILLES., **J. Org. Chem.**, v. 54, n. 21, 5008, (1989).
- 33 - CUI, F., e DOLPHIN, D., **Can. J. Chemistry**, v. 73, 2153, (1995).

- 34 - KUNZ, A., **Remediação de efluente têxtil: combinação entre processo químico (ozônio) e biológico (*P. Chrysosporium*)**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – SP, (1999).
- 35 - GROVES, J. T., HAUSHALTER, R., NAKAMURA, M., NEMO, T. E. e EVANS, B. J., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 103, 2884, (1981).
- 36 - CUI, F., WIJESEKERA, T., DOLPHIN, D., FARREL, R. e SKERKER, P., **Journal of Biotechnology**, v. 30, 15, (1993).
- 37 - MERRIFIELD, R. B., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, 2149, (1963).
- 38 - PERRIN, D. D. e ARMAREGO, W. L. F., **Purification of Laboratory Chemical**, Ed. Pergamon Press Ltda, 3ª ed., Oxford, (1988).
- 39 - SOARES, B. G.; SOUZA, N. A. e PIRES, D. X.; **Química Orgânica – Teorias e Técnicas de Identificação e Síntese de Compostos Orgânicos**, Ed. Guanabara, 6ª ed., (1983).
- 40 - VOGEL, A. I., **Análise Inorgânica Quantitativa**, 4ª ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro – RJ, (1981).
- 41- MANO, E. B. e CEABRA, A. P., “**Práticas de Química Orgânica**”, Ed. Edgard Blücher, 3ª ed., 69-81, (1977).
- 42 -GARCIA, C. A., **Obtenção e Caracterização de Metaloporfirinas Imobilizadas: Aplicação como Catalisadores em Reação de Oxidação da Hidrazina**, Dissertação (mestrado em Química), Departamento de Química - UEM, Maringá, (1996).
- 43 - MANSUY, D; MARTINEZ-LORENTE, M. A.; BATTIONI, KLEEMISS, W.; BARTOLI, J. F., **Journal Molecular Catalysis**, v. 113, 343, (1996).
- 44 - SKOPENKO, V. V.; TROPHIMCHUK, A. K.; KAMINISKII, V. P., **Soviet. Prog. Chem.**, (S. 1), v. 48, 14, (1982).
- 45 - AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC Internacional**, Method 988.05, 16 ed., Gaithersburg, v. 2, (1994).
- 46 - GATES, C. B., **Catalytic Chemistry**, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 318, (1992).
- 47 - MOORE, W. J., **Físico Química**, tradução da 4ª ed., v. 2, Ed. da Universidade de São Paulo – SP, (1976).

- 48 - FIGUEIREDO, J.L. e RIBEIRO, F. R., **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 352, (1987).
- 49 - UNGER, K. K.; BECKER, N.; ROUMELIOTIS, P., **Journal Chromat.**, v. 125, 115, (1976).
- 50 - STEBBINS, J. F., McMILLAN, P. F., DINGWELL, D. B., **Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts.**, Ed. Paul H. Kibbe, v. 32, Washington USA, 615, (1995).
- 51- VAZ, J. M. e PITOMBO, L. R. M., **Química Nova**, v. 22, nº 3, 345, (1999).
- 52 - SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 3ª ed., Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro – RJ, (1979).
- 53 - ALLINGER, N. L., **Química Orgânica**, Ed. Guanabara Koogan S.A, Rio de Janeiro - RJ , 660, (1978).
- 54 - CARNIERI, N. e HARRIMAN, A., **Inorganica Chimica Acta**, v. 62, 103, (1982).
- 55 - SCHICK, G. A. e SUN, Z., **Langmuir**, v. 10, Nº 9, 3105, (1994)
- 56 - YATSIMIRSKII, K. B.; YAKUBOVICH, T. N.; BRATUSHKO, Y. I.; KOTLYAR, S. S.; YANISNPOL'SKII, V. V.; TERTYKH, V. A., **Doklady Chem.**, v. 2, (4-6), 83, (1985).
- 57 - SCHIAVON, M. A.; NASCIMENTO, O. R.; IAMAMOTO, Y; ASSIS, M. A., **Catalytic Activity of Nitro and Carboxy Substitued iron porphyrins un Hydrocarbon Oxidation** (a ser publicado).
- 58 - FELTON, R. H.; OWEN, G. S.; DOLPHIN, D.; FORMAN, A.; BORG, D. C.; FAJER, J., **Annais New York Academy of Sciences**, 504, (1973).
- 59 - CIOLA, R., **Introdução à cromatografia em fase gasosa**, Ed. Edgard Blucher Ltda, (1973).
- 60 – LINDSAY-SMITH, J. R. e LEANORD, D. R., **J. Chem. Soc. Perkin Trans II**, v. 25, (1991).
- 61 - IAMAMOTO, Y.; IDEMORI, Y. M. e NAKAGAKI, S., **J. Mol. Catalysis A: Chem.**, v. 99, 187, (1995).
- 62 - STONE, A. e FLEISCHER, E., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 11, 90, (1968).

63 - LINDSAY-SMITH, J. R. e GILMARTIN, C., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, 243, (1995).

APÊNDICE 1

Cálculo da concentração do grupo (3-APTS) funcionalizado em sílica gel através da análise térmica.

Através da análise da curva de TG da sílica gel modificada com o grupo 3-APTS (Figura 14) e dos resultados de perda de massa (Tabela 3) foi possível determinar a concentração do grupo 3-APTS funcionalizado em sílica gel. As considerações efetuadas para tal cálculo foram:

em 100% da sílica SF-3APTS - 3,5% corresponde a umidade, isto equivale a dizer que o material seco corresponde a 96,5% ou 96,5g.

96,5g de sílica corresponde a - 7,4 g de perda da matéria orgânica

100 g de sílica corresponde a - x

$$x = 7,67 \text{ g equivale a perda de grupos funcionais/100 g sílica}$$

$$x = 7,67 \times 10^{-2} \text{ g de grupos funcionais/g de sílica}$$

Dividindo pela massa molecular do composto 3-APTS ($86,194 \text{ g mol}^{-1}$), foi possível determinar a quantidade de grupos 3-APTS funcionalizados: $1,32 \times 10^{-3}$ mols de funcionalização/g de sílica

APÊNDICE 2

Cálculo da concentração do grupo (3-APTS) funcionalizado em sílica gel através do método micro kjeldhal

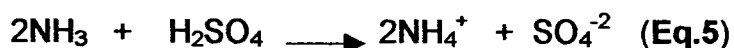
Dados:

Massa da sílica SF-3APTS = 0,3519 g

Volume gasto de NaOH (0,1046 mol L⁻¹) para a sílica SF-3APTS = 23,85 mL e/ou 0,002385 mol.

Volume gasto de NaOH (0,1046 mol L⁻¹) para a reação controle (papel)^f = 27,90 mL e/ou 0,002790 mol

Equação da reação e estequiometria observada:



0,002385 mol corresponde a 0,001192 mol H₂SO₄

A amônia liberada na destilação do conjunto de destilação do micro kjeldhal foi recebida em um erlenmeyer contendo 25 mL de solução de H₂SO₄ padrão (0,1063). Pela estequiometria da equação 5 do item IV-A.2.1(b), verifica-se que 0,0013 mol de H₂SO₄ foram consumidos pelo NH₃. A partir desses resultados foi possível calcular a quantidade de nitrogênio total:

- 0,0026 mol de N (amostra + papel) subtraindo o valor 0,0022 mol de N (papel), resulta em 0,00040 mol de N (amostra).
- 0,00040 mol de N sílica corresponde a 0,3519 g de sílica

x corresponde a 100 g de sílica

x = 0,114 mol de N/100 g de sílica

x = 1,60% de N total funcionalizado em sílica

^f Foi utilizado o mesmo procedimento para reação (branco), obtendo um valor de 0,0022 mol de nitrogênio total. Este controle foi efetuado pois a sílica funcionalizada a ser analisada foi digerida em ácido sulfúrico para teste de análise, embrulhado em papel que poderia conter alguma quantidade de nitrogênio.

APÊNDICE 3

3) Cálculo da concentração do grupo aminopropila funcionalizado em sílica gel pelo método condutométrico

Dados:

- Quantidade média de amostra utilizada = 0,2519 g
- Volume médio de HCl gasto na titulação após completa neutralização do grupo amino presente na superfície de sílica gel = 20,90 mL
- Concentração do HCl fatorado: 0,010 mol L⁻¹

$$\begin{array}{l}
 0,010 \text{ mol HCl corresponde a } - 1000 \text{ mL} \\
 x \quad \quad \quad \text{corresponde a } - 20,90 \text{ mL} \\
 x = 2,090 \times 10^{-4} \text{ mol de HCl}
 \end{array}$$

Pela estequiometria da reação:

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ HCl} \quad \quad \quad \text{corresponde a} \quad \quad 1 \text{ NH}_2 \\
 2,090 \times 10^{-4} \text{ mol de HCl corresponde a } 0,2519 \text{ g de sílica SF-3APTS} \\
 x \quad \quad \quad \text{corresponde a} \quad \quad 100 \text{ g de sílica}
 \end{array}$$

$$x = 8,30 \times 10^{-4} \text{ mol de NH}_2/\text{gde sílica}$$

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol Si(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2 \quad \quad \quad \text{corresponde a} \quad \quad 1 \text{ mol de NH}_2 \\
 8,30 \times 10^{-4} \text{ mol funcionalização corresponde a} \quad \quad 8,30 \times 10^{-4} \text{ mol de NH}_2
 \end{array}$$

8,30x10⁻⁴ mol de NH₂ corresponde a 8,30x10⁻⁴ mol de N corresponde 0,0116 g N
 0,0116 g N em 1 g de sílica corresponde 1,16 g/100 g de sílica sendo igual a 1,16%

APÊNDICE 4

Atribuições e Bandas características do espectro de absorção de infravermelho para a sílica SF-3APTS

A tabela 25 mostra as possíveis bandas e atribuições características para a sílica SF-3APTS.

Tabela 25 – Possíveis bandas atribuídas para a sílica SF-3APTS

SF-3APTS (cm^{-1})	Atribuições
3367	ν_{as} (N-H) amina
3298	ν_{s} (N-H) amina
2935	ν_{as} (C-H) metileno
2870	ν_{s} (C-H) metileno
696	ν (Si-C)

As bandas na superfície modificada deveriam aparecer nas regiões de menor frequência.

- 696 cm^{-1} : banda de pequena intensidade pode ser atribuída ao grupo Si-C.
- $2870\text{-}2935 \text{ cm}^{-1}$: deformação axial C-H simétrico e assimétrico da cadeia propileno.
- 2887 cm^{-1} : deformação axial da ligação N-H da amina primária protonada.
- $3298\text{-}3367 \text{ cm}^{-1}$: sinais atribuídos a deformação axial N-H simétricos e assimétricos do grupo amina primária.

APÊNDICE 5

Cálculo da concentração da porfirina TCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada através da análise térmica.

Através da análise da curva de TG da porfirina TCPP immobilizada em sílica gel modificada com o grupo 3-APTS (Figura 22) e dos resultados de perda de massa (discutidos no item IV-2.2 (a)) foi possível determinar a concentração da porfirina immobilizada em sílica gel funcionalizada. As considerações efetuadas para tal cálculo foram:

em 100% da sílica SF-TCPP 4,0% corresponde a umidade, isto equivale a dizer que o material seco corresponde a 96,0% ou 96,0g.

96,0g de sílica corresponde a - 14,50 g de perda da matéria orgânica

100 g de sílica corresponde a - x

x = 15,10 g equivale a perda de matéria orgânica total (porfirina TCPP + o grupo funcional 3-APTS/100 g sílica)

Então, subtraindo o valor de grupos 3-APTS funcionalizados na sílica gel calculado no apêndice 1, a perda de matéria orgânica TCPP é equivalente = 7,43 g de porfirina immobilizada/100 g de sílica.

Dividindo pela massa molecular da molécula de porfirina TCPP ($790,788 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), foi possível determinar a quantidade de porfirina immobilizada: $9,396 \times 10^{-5}$ mols de imobilização/g de sílica.

APÊNDICE 6

Cálculo da concentração de FeTCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada através da análise térmica.

Através da análise da curva de TG da sílica funcionalizada contendo a ferroporfirina (FeTCPP) (Figura 28) e dos resultados de perda de massa (discutidos no item IV-4.2 (a)) foi possível determinar a concentração da FeTCPP immobilizada em sílica gel funcionalizada. As considerações efetuadas para este cálculo foram:

em 100% da sílica SF-TCPP 3,7% corresponde a umidade, isto equivale a dizer que o material seco corresponde a 96,3% ou 96,3g.

96,3g de sílica corresponde a - 11,60 g de perda da matéria orgânica

100 g de sílica corresponde a - x

x = 12,04 g equivale a perda de matéria orgânica total (FeTCPP + o grupo funcional 3-APTS/100 g sílica)

Então, subtraindo o valor de grupos 3-APTS funcionalizados na sílica gel calculado no apêndice 1, a perda de matéria orgânica TCPP é equivalente = 4,37 g de porfirina immobilizada/100 g de sílica.

Dividindo pela massa molecular da molécula de FeTCPP ($844,617 \text{ g.mol}^{-1}$), foi possível determinar a quantidade de porfirina immobilizada: $5,170 \times 10^{-5}$ mols de ferroporfirina immobilizada/g de sílica.

APÊNDICE 7

Curva de padronização interna para os produtos cicloexanol e cicloexanona

As curvas de calibração dos produtos cicloexanol e cicloexanona foram obtidas a partir das relações área produto/área padrão versus massa do produto/massa padrão conforme descrita na Tabela 26. Essas curvas de calibração foram utilizadas para quantificar os possíveis produtos de reação através do método de padronização interna⁽⁵⁹⁾.

Tabela 26 – Relação das áreas obtidas através dos cromatogramas utilizados nas curvas de calibração.

Misturas	m.col/m.oct	S.col/S.oct	S.cona/S.oct	m.cona/m.oct
1	0,24249	0,3412	0,2670	0,3185
2	0,3517	0,4272	0,4931	0,3993
3	0,4688	0,5118	0,6346	0,4790
4	0,9121	0,6809	0,7685	0,5599
5	0,8160	1,0240	1,1118	0,7982
6	0,9269	1,1942	1,4697	1,1181
7	1,1840	1,3631	1,7335	1,1932

Onde m = massa e S = área

As Figuras 39 e 40 mostram a curva de calibração obtidas para os produtos cicloexanol e cicloexanona.

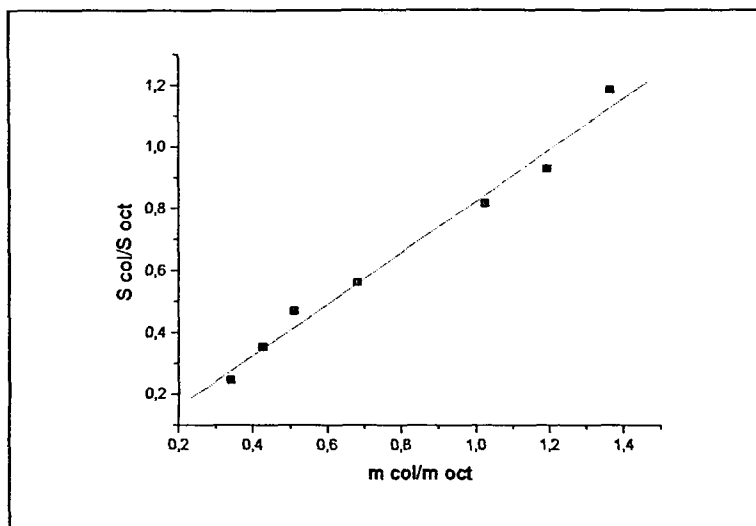


Figura 39 – Curva de Calibração para o cicloexanol

A equação da reta obtida para o cicloexanol através da curva de calibração foi:

$$Y = a + bX \quad \text{Sendo} \quad Y = -0,00889 + 0,83282 X$$

Onde:

$Y = S \text{ col}/S \text{ oct}$.

$a =$ coeficiente linear

$b =$ coeficiente angular

$X = m \text{ col}/ m \text{ oct}$.

$R =$ Correlação linear (0,9918)

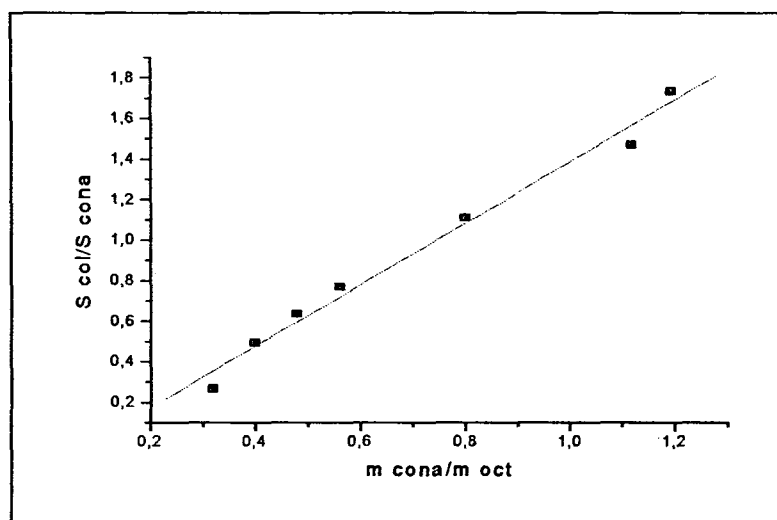


Figura 40 – Curva de calibração para o produto ciclohexanona

A equação da reta obtida para a ciclohexanona através da curva de calibração foi:

$$Y = a + bX \quad \text{Sendo} \quad Y = -0,13051 + 1,519 X$$

Onde:

$Y = S \text{ cona}/S \text{ oct.}$

$a =$ coeficiente linear

$b =$ coeficiente angular

$X = m \text{ cona}/ m \text{ oct.}$

$R =$ Correlação linear (0,99277)