

JOSÉ MAURÍCIO ALMEIDA CAIUT

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE
COMPOSTOS MACROCÍCLICOS DO TIPO
DI-BENZO-TETRAAZANULENOS.
ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química -
Área de concentração: Química Inorgânica do
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Departamento de Química da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^ª Dr.^ª Shirley Nakagaki

Co-orientadora: Prof.^ª Dr.^ª Sueli Maria Drechsel

CURITIBA

2002

TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS
MACROCÍCLICOS DO TIPO DIBENZOTETRAAZANULENOS.**

ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA.

por

JOSÉ MAURÍCIO ALMEIDA CAIUT

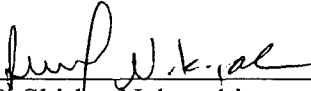
Dissertação aprovada como requisito

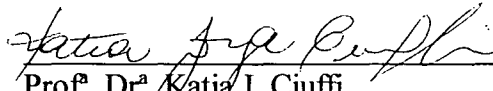
parcial para obtenção do grau de

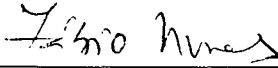
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki
Deptº de Química – UFPR


Prof.ª Dr.ª Katia J. Ciuffi
Universidade de Franca


Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 12 de abril de 2002.

Dedico essa dissertação aos meus pais Lucila e José Caiut, e a minha esposa Renata pelo incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

À minha amiga Shirley Nakagaki, pela orientação sempre precisa, confiança, incentivo, estímulo e paciência.

À minha amiga Sueli Maria Drechsel, também, pela orientação, confiança, sugestões, discussões e incentivo.

À Prof^a. Stela Maris Romanowski, pelas sugestões e discussões.

Ao Prof. Antonio S. Mangrich pelas análises de RPE e orientação na iniciação científica.

Ao Prof. Aldo José G. Zarkin pela cooperação nos trabalhos desenvolvidos com Vycor.

A Prof^a Kátia Ciuffi pela colaboração nos trabalhos desenvolvidos com alumina sintetizada pelo processo Sol-Gel.

Aos Professores Fábio S. Nunes e Jaísa Soares, pelas discussões e sugestões, e pelo fornecimento de nitrogênio líquido para os estudos de RPE à baixa temperatura.

Ao Ângelo, pela colaboração e espectros de infravermelho e H-RMN.

Ao Prof. Joaquim Delfino da Motta Neto, pela colaboração e amizade.

Aos Professores e alunos do Laboratório de Ecologia Química e Síntese Orgânica, e Laboratório de Química Ambiental e de Materiais pelos materiais e reagentes emprestados.

Aos funcionários e demais professores do Departamento de Química.

Ao LACTEC pelas análises químicas.

A minha esposa Renata e aos meus amigos pela paciência.

Ao Geraldo, pelo auxílio e colaboração no trabalho desenvolvido, pelos espectros de RPE e pela amizade.

Ao Rodrigo, pela colaboração nos trabalhos de imobilização com zeólita NaY e amizade.

Ao André, a Angela e ao Flávio por estarem sempre dispostos a ajudar e pela amizade.

Aos colegas do Laboratório de Bioinorgânica e da pós-graduação.

À Deus, pela inspiração, força, alegria e saúde.

Aos meus pais, pelo incentivo, orgulho e valor dado ao meu trabalho.

Às agências financiadoras CAPES, FUNPAR e Fundação Araucária

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE SIGLAS, SÍBOLOS, FÓRMULAS E ABREVIACÕES.....	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	01
1. 1 COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENOS.....	02
1. 2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS TETRAAZA[14]ANULENOS.....	05
1. 3 CONFORMAÇÃO DO LIGANTE.....	08
1. 4 MODOS DE COORDENAÇÃO DO LIGANTE.....	10
1. 5 COMPOSTOS MODELOS.....	11
1. 6 SUPORTES INORGÂNICOS.....	14
1. 6. 1 ZEÓLITAS.....	14
1. 6. 2 VIDRO POROSO TIPO VYCOR.....	16
1. 6. 3 FORMAÇÃO DE MATRIZES VIA PROCESSO SOL-GEL.....	18
1. 7 OBJETIVO GERAL.....	21
1. 7. 1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
2. 1 SOLVENTES E REAGENTES.....	22
2. 1. 1 PURIFICAÇÃO DO ETANOL.....	22
2. 1. 2 PURIFICAÇÃO DO <i>bis</i> (2-METOXIETIL)ÉTER (DIGLYME).....	22
2. 2 SÍNTESE DO COMPLEXO DE NÍQUEL.....	23
2. 2. 1 PURIFICAÇÃO DO COMPLEXO DE NÍQUEL.....	24
2. 3 OBTENÇÃO DO LIGANTE LIVRE A PARTIR DO COMPLEXO DE NÍQUEL.....	24
2. 4 OBTENÇÃO DO COMPLEXO [Mn(TMTAA)NCS].....	25
2. 5 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA NaY..	26
2. 6 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni ^{II} E Mn ^{III} IMOBILIZADOS EM VIDRO POROSO DO TIPO VYCOR.....	28
2. 7 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni ^{II} EM ALUMINA SINTETIZADA PELO PROCESSO SOL-GEL.....	29

2. 8	TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O [Mn(TMTAA)NCS].....	30
2. 9	TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O [Ni(TMTAA)].....	32
2. 10	TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O SÓLIDO DE Ni RESULTANTE DA IMOBILIZAÇÃO DO [Ni(TMTAA)] NO VYCOR.....	33
2. 11	INVESTIGAÇÃO DA ESPÉCIE INTERMEDIÁRIA NO MEIO DE REAÇÃO EM CATÁLISE DE REDUÇÃO.....	34
2. 12	INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISE DOS COMPOSTOS.....	35
2. 12. 1	ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	35
2. 12. 1. 1	DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR.....	35
2. 12. 2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	36
2. 12. 3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN-H).....	37
2. 12. 4	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	37
2. 12. 5	CROMATOGRAFIA GASOSA.....	38
2. 12. 6	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	40
2. 12. 7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	40
2. 12. 8	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS	40
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3. 1	SÍNTESE DO COMPLEXO TETRAMETIL DIBENZOTETRAZA[14]ANULENO DE NÍQUEL PELO MÉTODO TEMPLATE [NiTMTAA].....	42
3. 1. 1	CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	45
3. 1. 2	CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	47
3. 1. 3	CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	48
3. 1. 4	CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO.....	50
3. 2	REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO LIGANTE TETRAMETIL DIBENZOTETRAZA[14]ANULENO DESMETALADO [H ₂ TMTAA].....	51
3. 2. 1	CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE H ₂ TMTAA POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	53

3. 2. 2	CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE H ₂ TMTAA POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..	54
3. 3	SÍNTESE DO COMPLEXO TIOCIANATO DE TETRAMETIL DIBENZOTETRAZA[14]ANULENO DE MANGANÊS PELA METALAÇÃO DO LIGANTE LIVRE [Mn(TMTAA)NCS].....	55
3. 3. 1	CARACTERIZAÇÃO DO [Mn(TMTAA)NCS] POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	59
3. 3. 2	CARACTERIZAÇÃO DO [Mn(TMTAA)NCS] POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO..	61
3. 3. 3	CARACTERIZAÇÃO DO [Mn(TMTAA)NCS] POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	62
3. 4	REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DOS TETRAMETIL DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENOS EM ZEÓLITA DO TIPO NaY.....	63
3. 4. 1	PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO PELO MÉTODO TEMPLATE.....	64
3. 4. 1. 1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	66
3. 4. 1. 2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	67
3. 4. 1. 3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA....	68
3. 4. 1. 4	ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR ABSORÇÃO ATÔMICA.....	71
3. 4. 1. 5	ANÁLISE DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	72
3. 4. 2	PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO PELO MÉTODO DO LIGANTE FLEXÍVEL.....	74
3. 4. 2. 1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e CuTTL-zeo POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis.....	76
3. 4. 2. 2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e	

CuTTL-zeo POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	78
3. 4. 2. 3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e CuTTL-zeo POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	78
3. 4. 2. 4 ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e CuTTL-zeo POR ABSORÇÃO ATÔMICA.....	79
3. 5 REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DOS TETRAMETIL DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENOS EM VIDRO POROSO TIPO VYCOR	82
3. 6 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS NiTMTAA EM ALUMINA SINTETIZADA PELO PROCESSO SOL-GEL.....	92
3. 6. 1 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.....	92
3. 7 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O [Mn(TMTAA)NCS].....	94
3. 7. 1 OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO.....	94
3. 7. 2 OXIDAÇÃO DO N,N – DIMETIL – p – NITROSOANILINA.....	99
3. 8 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O [Ni(TMTAA)].....	100
3. 9 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O SÓLIDO Ni(TMTAA)- VYCOR.....	107
3. 10 INVESTIGAÇÃO DA ESPÉCIE INTERMEDIÁRIA NO MEIO DE REAÇÃO EM CATÁLISE DE REDUÇÃO.....	110
4 CONCLUSÕES.....	115
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	118
APÊNDICE 1.....	I
APÊNDICE 2.....	IV

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do NiTMTAA.....	47
Tabela 2: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do H ₂ TMTAA.....	55
Tabela 2: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do H ₂ TMTAA.....	57
Tabela 4: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do [Mn(ACAC) ₂ NCS].....	58
Tabela 5: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do [Mn(TMTAA)NCS].....	62
Tabela 6: Análise de absorção atômica e espectroscopia eletrônica para estimar a proporção de complexo formado na zeólita.....	80
Tabela 7: Resultados obtidos nos testes catalíticos de oxidação de cicloexano por iodobenzeno (PhIO) ou peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) catalisadas por [MnTMTAA]NCS. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol).....	95
Tabela 8: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromocicloexano por NaBH ₄ catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol).....	101
Tabela 9: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromocicloexano por NaBH ₄ catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol). Etanol (% V/V) e temperatura = 0°C.....	103
Tabela 10: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromocicloexano por NaBH ₄ catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol), temperatura = 0°C. Etanol (% V/V).....	104
Tabela 11: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromocicloexano por NaBH ₄ catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol), temperatura = 25°C.....	105
Tabela 12: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Iodo-	

cicloexano por NaBH_4 catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol), temperatura = 25°C	106
Tabela 13: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Iodo-cicloexano por NaBH_4 catalisadas pelo NiTMTAA-Vycor (0,74 mg NiTMTAA/ g Vycor). O doador de hidrogênio utilizado é o etanol, temperatura = 25°C	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de diferentes compostos do tipo tetraaza. a) tetrametil-dibenzotetraaza[14]anuleno (H_2TMTAA), b) Fator 430, c) anel porfirínico e d) Cyclam	01
Figura 2: Estrutura do anel macrocíclico metalado $NiTMTAA$ com representação das cargas sobre o quelato.....	03
Figura 3: Estrutura dos dímeros formados pela oxidação eletroquímica do $NiTMTAA$	04
Figura 4: Representações de modificações na estrutura de compostos do tipo $[M(TMTAA)]$ nas posições meso ou γ	05
Figura 5: Compostos com anéis tetraza de 14 membros.....	06
Figura 6: Esquema de síntese template.....	07
Figura 7: Esquema de síntese não template.....	07
Figura 8: Esquema do processo de desmetalização do complexo de Ni.....	08
Figura 9: Esquema das conformações estruturais do H_2TAA (a) e H_2TMTAA (b).....	09
Figura 10: Modos de coordenação do ligante H_2TMTAA	11
Figura 11: Proposta de intermediário para a catálise de redução do CO_2	13
Figura 12: Estrutura do modelo da Vitamina B_{12}	13
Figura 13: Janela que une as super cavidades da zeólita do tipo NaY.....	15
Figura 14: Esquema ilustrando a superfície dos poros do Vycor.....	18
Figura 15: Etapas da rota de síntese Sol – Gel.....	20
Figura 16: Ilustração do tipo de cubeta utilizada no processo de imobilização.....	28
Figura 17: Esquema representativo da conversão do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona catalisada por $[Mn(TMTAA)NCS]$	31
Figura 18: Esquema representativo da oxidação da N,N-dimetil-p-nitrosoanilina catalisado por $[Mn(TMTAA)NCS]$	31
Figura 19: Proposta de reação de desalogenação do bromo-cicloexano catalisada pelo $NiTMTAA$	32
Figura 20: Esquema das etapas de síntese do $NiTMTAA$	43
Figura 21: Espectros eletrônicos das alíquotas do meio reacional.....	44
Figura 22: Relação das intensidades das bandas a 272 e 398nm para o	

composto NiTMTAA.....	44
Figura 23: Espectro de absorção na região do UV-Vis de solução do composto NiTMTAA em diclorometano (valores da literatura [37, 38] estão colocados entre parênteses): 272 nm (271), 338 nm (333), 398 nm (395), 592 nm (588).....	46
Figura 24: Espectro vibracional do NiTMTAA, em KBr.....	47
Figura 25: Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica para o NiTMTAA sólido após 100 dias aproximadamente da síntese.....	49
Figura 26: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio para o NiTMTAA em Tetracloreto de carbono.....	50
Figura 27: Esquema do processo de obtenção do ligante livre, pelo tratamento com o $\text{HCl}_{(g)}$	51
Figura 28: Esquema de obtenção do ligante livre, através do tratamento do par iônico obtido pelo do tratamento do complexo com $\text{HCl}_{(g)}$	52
Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução de diclorometano do composto H_2TMTAA	53
Figura 30: Espectro vibracional do H_2TMTAA , em KBr.....	54
Figura 31: Esquema da rota de síntese para a produção do $\text{Mn}(\text{ACAC})_3$	56
Figura 32: Esquema da rota de síntese do complexo de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$	59
Figura 33: Espectro de absorção na região do UV-Vis de solução do composto $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ em diclorometano.....	60
Figura 34: Espectro vibracional do $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$, em KBr.....	61
Figura 35: Esquema do desdobramento de campo zero para configurações d^4	63
Figura 36: Proposta de esquema de síntese template no interior dos poros da zeólita.....	64
Figura 37: Espectros eletrônicos na região do UV-Vis (emulsão do sólido zeolítico em nujol) dos compostos (a) NiTMTAA-zeo e (b) CuTMTAA-zeo..	67
Figura 38: Espectros vibracionais para os compostos NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo, respectivamente.....	68
Figura 39: Espectro de RPE da zeólita NaY obtida após a substituição com ions de Cu^{II} (5,22%).....	69

Figura 40: espectro de RPE do produto da síntese CuTMTAA-zeo.....	69
Figura 41: Exemplo de micrografia de sólido zeolítico contendo material polimerizado na superfície do grão. Sólido obtido na síntese de FeTPP em zeólita NaY ^[47]	72
Figura 42: Micrografias dos sólidos obtidos nas sínteses template dos compostos de (a) NiTMTAA e (b) CuTMTAA na presença de zeólita, respectivamente.....	73
Figura 43: Ilustração do processo de difusão do ligante dibenzotetraaza pelo poro da zeólita NaY.....	75
Figura 44: Espectro eletrônico na região do UV-Vis (emulsão do sólido zeolítico em nujol) dos compostos NiTTL-zeo.....	76
Figura 45: Espectro de RPE do composto CuTTL-zeo sólido a 77K.....	78
Figura 46: Acompanhamento da imobilização de a- Ni(TMTAA) e b- [MnTMTAA]NCS pelo registro de espectros UV-Vis sucessivos da solução de imobilização em diferentes intervalos de tempo.....	83
Figura 47: Espectro de RPE da placa de Vycor obtida após imobilização de [Mn(TMTAA)NSC].....	84
Figura 48: Espectros UV-Vis das placas de Vycor monitoradas durante diferentes intervalos de tempo das imobilizações de (a) Ni(TMTAA) e (b) [Mn(TMTAA)NCS].....	85
Figura 49: Fotos das placas de Vycor com NiTMTAA (horizontal) e Vycor com [Mn(TMTAA)NSC] (vertical) em diferentes intervalos de tempo (eixo horizontal).....	86
Figura 50: Espectro de RPE da placa de Vycor obtida após imobilização de [Mn(TMTAA)NSC].....	87
Figura 51: Fotos das placas de vycor com NiTMTAA (horizontal) e do vycor resultante da imobilização de [Mn(TMTAA)NSC] (vertical) após lavagem exaustiva em extrator soxhlet com diclorometano.....	87
Figura 52: Espectros de UV-Vis e RPE, respectivamente, da placa de vycor que permaneceu 2h na solução de [MnTMTAA]NCS. Cada espectro refere-se a um tempo de registro após retirada da placa da solução de imobilização.....	88
Figura 53: Espectros de UV-Vis e RPE da placa de vycor que permaneceu	

2h na solução de [MnTMTAA]NCS. Cada espectro refere-se a um tempo de registro após retirada da placa da solução de imobilização.....	89
Figura 54: Proposta de degradação do [Mn(TMTAA)NCS] dentro dos poros do Vycor.....	90
Figura 55: Foto da placa de Vycor (1 cm x 1 cm) após imobilização com NiTMTAA.....	91
Figura 56: Espectro de RPE do composto imobilizado em alumina obtida pelo processo sol-gel. (A) sem lavar, (B) lavado e (C) matriz inorgânica. A direita foi colocado o espectro de um centro B de uma alumina (LiAlH ₄) irradiado por raios γ , 77K ^[50]	93
Figura 57: Gráfico do planejamento fatorial das condições de reação de oxidação de cicloexano à álcool por Iodosobenzeno (proporção de substrato = 420, tempo = 2 horas e temperatura = 0°C).....	97
Figura 58: Proposta de Sakaki e Arai ^[36] para o mecanismo radicalar da reação de desalogenação.....	102
Figura 59: Estruturas dos dois complexos de Ni testados em química de redução (os complexos utilizados nesta etapa do trabalho foram sintetizados por Friedermann ^[31]).....	104
Figura 60: Proposta de Sakaki e Arai ^[36] para o mecanismo de substituição nucleofílica da reação de desalogenação.....	106
Figura 61: Espectro de RPE do meio reacional em catálise de redução à 77K.....	110
Figura 62: Espectro de RPE do meio reacional após adição do substrato, 77K.....	112
Figura 63: Análise espectrofotométrica do meio reacional em catálise de redução do Iodo-cicloexano.....	113
Figura A1: Gráfico obtido na padronização interna para a cicloexanona.....	II
Figura A2: Gráfico obtido na padronização interna para o cicloexanol.....	III
Figura A3: Gráfico obtido na padronização interna para o iodobenzeno.....	III
Figura B1: Gráfico obtido na padronização interna para o cicloexano com o cicloexanol como padrão interno.....	V
Figura B2: Gráfico obtido na padronização interna para o cicloexano com o n-octanol como padrão interno.....	VI

LISTAS DE SIGLAS, SÍMBOLOS, FÓRMULAS E ABREVIações

Å	Angstrons
ACN	Acetonitrila
cat	Catalisador
cm	Centímetro
CuTMTAA	Tetrametil dibenzotetraaza[14]anuleno de cobre
CYCLAM	1,4,8,11- tetraazaciclotetradecano
DCM	Diclorometano
DIGLYME	Bis (2-metoxietil) éter
EXAFS	Extended X-ray absorption
F 430	Grupo prostético da metil coenzima M redutase
H ₂ TAA	Dibenzotetraaza[14]anuleno
H ₂ TMTAA	Tetrametil dibenzotetraaza[14]anuleno
S-HTP	7-(mercaptoheptanoyl)-L-threonine-O ³ - phosphate
HPLC	Cromatografia líquida sob alta pressão
H-RMN	Ressonância magnética nuclear de Hidrogênio
I Pr ₂ O	Éter di isopropílico
IR	Espectroscopia vibracional no Infravermelho
MeCoM	Metil coenzima M
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
[Mn(TMTAA)NCS]	Tiocianato de tetrametil dibenzotetraaza[14]anuleno de manganês
N(Et) ₃	Trietilamina
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NiTMTAA	Tetrametil dibenzotetraaza[14]anuleno de níquel
nm	Nanometro
NT	Número de turnover
oxi	Agente oxidante
PhI	Iodobenzeno
PhIO	Iodosobenzeno
PVG	Vidro poroso tipo Vycor
RA	Rampa de aquecimento
red	Agente redutor
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
Subs	Substrato
TC	Conversão total ao produto
TF	Temperatura final
TI	Temperatura inicial
UV-vis	Ultravioleta e visível

RESUMO

Sistemas biomiméticos são utilizados no estudo de processos bioquímicos de metaloenzimas de ocorrência natural, no qual mimetizam a função de algumas enzimas em processos catalíticos. Dentre os sistemas biomiméticos estudados, os complexos macrocíclicos são termodinamicamente mais estáveis e seletivos na ligação com íons metálicos que os compostos análogos de cadeia aberta. Neste trabalho foi utilizado os complexos da família dibenzotetraaza[14]anuleno, o qual é composto de um anel de 14 membros flexível, que, devido a repulsão de grupos substituintes no anel, adota uma conformação de sela. O interesse por esta família deve-se a fácil obtenção e similaridade com porfirinas (4 nitrogênios coordenantes em um anel com ligações substancialmente insaturadas). Entretanto, a geometria não planar dos compostos tetraaza é a chave diferencial destes compostos, o que possibilita a utilização como modelo do grupo prostético F430, na redução de compostos orgânicos. Os complexos sintetizados foram os compostos tetrametil dibenzotetraaza[14]anuleno de níquel e manganês, conhecidos na literatura pelas abreviações Ni^{II}TMTAA e [Mn^{III}(TMTAA)NCS]. A síntese foi realizada pela adaptação do método template proposto por Goedken. O complexo de manganês foi obtido pela metalação do ligante base livre H₂TMTAA, segundo metodologia desenvolvida por Dabrowiak. Os compostos foram analisados por espectroscopia no UV-vis e infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio e ressonância paramagnética eletrônica. Foram realizados testes catalíticos de redução e oxidação de substrato orgânico com os compostos de níquel e manganês, respectivamente. O NiTMTAA foi testado na redução de haletos de alquila como modelo do F430. Obtendo-se cerca de 75% de redução de Iodocicloexano a cicloexano nas melhores condições de investigação. O complexo de manganês foi utilizado na oxidação do cicloexano a cicloexanol em reações modelo do citocromo P450. Obteve neste sistema um desempenho abaixo do observado para porfirinas. Outra frente de trabalho desenvolvida foi a obtenção de compostos dibenzotetraaza[14]anulenos imobilizados em suportes inorgânicos. Foi investigada a imobilização de NiTMTAA e CuTMTAA em zeólita NaY. Este processo foi realizado através de dois métodos distintos: obtenção do composto imobilizado pelo método template e pelo método do ligante flexível. O último método apresentou os melhores resultados, obtendo, de forma inédita, complexos tetraazas encapsulados em zeólita NaY. Outra matriz inorgânica utilizada foi o vidro poroso tipo Vycor, no qual, a difusão do complexo pelos poros do material, possibilitou a imobilização do complexo pela interação com os grupos Si – OH do Vycor. Nesta matriz ocorreu a redução do complexo de manganês dentro dos poros do vycor e posterior destruição. O complexo de níquel permaneceu estável e foi testado cataliticamente em reações de redução de substrato orgânico. A última matriz inorgânica testada foi a alumina, a imobilização do complexo de níquel ocorreu durante a formação do suporte pelo método Sol – Gel. O sólido obtido apresentou-se estável. Esta etapa ocorreu em colaboração ao grupo orientado pela Prof^a Dr^a Kátia Ciuffi da Universidade de Franca.

Palavras Chave: Dibenzotetraaza[14]anuleno, zeólita, vycor, alumina e catálise.

ABSTRACT

Several metallocomplexes are used as model in biochemical processes of natural occurring metalloenzymes, where it is capable of mimic some enzymatic functions in catalytic processes. Macrocyclic ligands are thermodynamically more stable and more selective to bind metal ion than their open chain analogous ligands. In this context, we have worked with the dibenzotetraaza[14]annulene complex family, which is formed by a flexible 14 membered macrocycle ring, which, due to methyl-phenyl repulsions, adopt a saddle shape conformation. The particular interest for the tetraaza compounds are due to their synthetic accessibility and structural similar to porphyrins (four nitrogen donor atoms in the macrocyclic ring with substantial unsaturation and electron delocalization). However, the ruffled coordination geometry around the metal center is the main property that allow to the dibenzotetraaza[14] annulenes be used as a model of factor F430. The macrocycles 2 : 3, 9 : 10 – dibenzo – 6, 13 – dihydro – 5, 7, 12, 14 – tetramethyl – 1, 4, 8, 11 – tetraazacyclotetradeca – 2, 4, 6, 9, 11, 13 – hexaen (-2) nickel and manganese complexes were synthesized and named Ni^{II}TMTAA and [Mn^{III}(TMTAA)NCS] respectively. The nickel complex was synthesized by adaptation of a template method. The manganese complex was obtained by reaction of the free ligand H₂TMTAA (produced by the demetalation of the nickel complex) and [Mn(ACAC)NCS] previously obtained. The complexes were characterized by UV-vis and FTIR spectroscopy, nuclear magnetic resonance of hydrogen and electron paramagnetic resonance. The nickel and manganese compounds were studied as catalyst in reduction and oxidation reactions performed by biomimetic F430 and cytochrome P450. The immobilization of the metallocomplexes dibenzotetraaza[14]annulene in inorganic support was investigated in three different supports. The immobilization of the NiTMTAA and CuTMTAA on NaY zeolite was carried out through two methods, the template synthesis method and the flexible ligand method. The last method presented the best results and by first time, it was obtained this kind of tetraaza complex on NaY zeolite. Vycor glass (PVG), was used to encapsulate nickel and manganese complexes by the diffusion of complex through the glass porous. Surprisingly the manganese complex was reduced into the porous vycor in contrary of the NiTMTAA that remained stable. The nickel immobilized in this solid was used as catalyst in the reductive dehalogenation of alkyl halide and promising results were obtained. The last inorganic support tested to the nickel complex was alumina that was obtained by Sol-Gel process in a non hydrolytic route in the presence of NiTMTAA. The spectroscopic results suggested that the complex is stable in this solid.

Key - words: Dibenzotetraaza[14]annulene, zeolite, vycor, alumina and catalyse

1 INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento de modelos sintéticos de metaloenzimas de ocorrência natural é uma importante meta na química bioinorgânica. Sistemas biomiméticos são de interesse fundamental e prático. Eles ajudam a entender os processos bioquímicos e possuem a capacidade de mimetizar funções de algumas enzimas, podendo ser empregados em catálises seletivas e eficientes^[1, 2].

Complexos macrocíclicos são termodinamicamente mais estáveis e mais seletivos na ligação com íons metálicos que os análogos de cadeia aberta. Este fato tem levado a uma grande quantidade de pesquisas envolvendo sistemas macrocíclicos^[3]. Dentre os sistemas macrocíclicos utilizados para a construção de complexos modelos, aqueles contendo a estrutura dibenzotetraaza[14]anuleno (Figura 1a) são particularmente interessantes devido à fácil obtenção e similaridade com porfirinas (4 N coordnantes de um anel com ligações substancialmente insaturadas e deslocalizadas). Entretanto, a geometria não planar dos tetraaza é um fator diferencial destes compostos com relação às porfirinas e por causa disto, diferentes geometrias de coordenação podem ser estabelecidas por esta família de macrocíclicos^[1, 2].

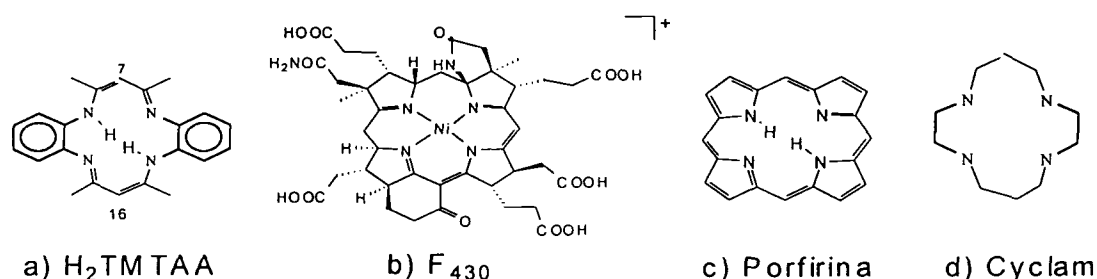


Figura 1: Estruturas de diferentes compostos do tipo tetraaza. a) tetrametil-dibenzotetraaza[14]anuleno (H_2TMTAA), b) Fator 430, c) anel porfirínico e d) Cyclam .

Os primeiros compostos tetraaza sintetizados foram os da família do Cyclam (Figura 1d) em 1937 por Alphen^[4]. Alguns derivados do cyclam, e seus complexos de níquel são usados na produção de CO a partir da redução fotoquímica e eletroquímica do CO₂. Além disso, sensores fluorescentes capazes de sensível e seletivamente monitorar concentrações de íon de metal pesado têm sido sintetizados pela ligação do cyclam ao 4-(N,N-dimetilamina) benzonitrila^[3, 5].

1.1 COMPOSTOS DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENOS

Os compostos da família dibenzotetraaza[14]anulenos, foram primeiramente obtidos em 1968, quando Jaëger produziu o complexo tetrametil – dibenzotetraaza[14]anuleno (Figura 1a), conhecido pela abreviatura H₂TMTAA, via a condensação *template* do *o*-fenilenodiamina com 2,4-pentanodiona. A síntese modificada e a estrutura cristalina foi relatada mais tarde por Goedken e colaboradores^[6].

A síntese de um composto tetraazaanuleno normalmente se dá mediante o uso de um íon de metal de transição, normalmente o Ni^{II}, através do método denominado *template*. Após a síntese com um sal de Ni^{II}, o composto NiTMTAA pode ser desmetalado para a obtenção do ligante livre. Este ligante pode ser re-metalado com outros íons metálicos para posterior estudo do comportamento químico.

As três características principais deste tipo de macrocíclico que direcionam sua reatividade e geometria de coordenação são: (1°) o tamanho da cavidade do anel é aproximadamente 1,902 Å, o qual é aproximadamente 0,1 Å menor que as porfirinas, (2°) a conformação “saddle shape” (conformação de

sela) é produzida pela interação estérica (por exemplo repulsão metila – fenilas) e (3°) pelo deslocamento do metal coordenado do plano dos nitrogênios. Por causa da forma de sela, a estrutura mantém os anéis o-fenilênicos e anéis diimínicos em direções opostas^[7].

As três principais diferenças entre os compostos do tipo TMTAA e os sistemas macrocíclicos de ocorrência natural (porfirinas) são: o tamanho do anel de 14 membros TMTAA, quando comparado ao anel de 16 membros das porfirinas favorece menores distâncias metal – nitrogênio; em contraste com a estrutura completamente deslocalizada das porfirinas, o TMTAA possui duas cargas negativas (Figura 2) que tendem a se localizar sobre os anéis quelatos 2,4-pentenodiiminato; cada sistema TMTAA pode ser descrito como conjugado, isto é, sistema Hückel anti-aromático ($4n$), ao contrário das porfirinas que exibem um sistema aromático ($4n + 2$)^[7].

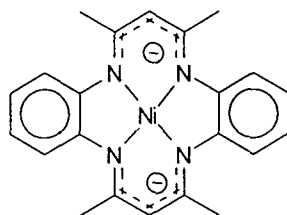


Figura 2: Estrutura do anel macrocíclico metalado NiTMTAA com representação das cargas sobre o quelato.

Além das características já citadas, este ligante é rico em elétrons e as posições 7 e 16 (Figura 1a) do H_2TMTAA agem como centro nucleofílico. Muitos agentes eletrofílicos poderiam atacar estas posições, o que poderia ser uma fonte de preparação de muitos complexos utilizados como modelos biológicos^[8,9].

Frente a esta característica, Dabrowiak e col. descobriram que o Ni(TMTAA), ao sofrer a oxidação eletroquímica, leva à formação de um dímero, (Figura 3a). Neste caso, os dois anéis são unidos pela formação de uma ligação carbono – carbono simples numa estrutura catiônica. Sob condições básicas este cátion pode perder facilmente 2 prótons dando origem ao complexo representado na Figura 3 (3b) [7]. Esta característica é aproveitada na produção de eletrodos com superfície modificada, pelo recobrimento com este polímero.

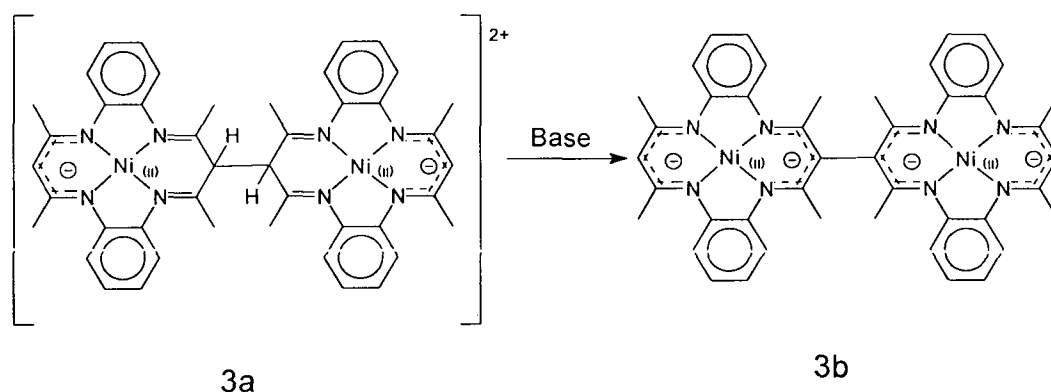


Figura 3: Estrutura dos dímeros formados pela oxidação eletroquímica do NiTMTAA.

Os compostos dibenzotetraaza[14]anulenos são especialmente atraentes, principalmente depois de conhecida a alta reatividade das posições meso, muitas vezes denominadas de γ , (posições 7 e 16, Figura 1a) do anel macrocíclico, o que favorece a acomodação de modificações na estrutura. Além disso, o anel pode adotar uma estrutura não planar, uma conformação de sela, isto promove a base de uma cavidade molecular para a inclusão de hospedeiros. Este é um aspecto importante para a introdução de fragmentos

sob medida para uma arquitetura molecular dentro da periferia do ligante, podendo induzir uma seletividade pela forma do fragmento no comportamento hóspede – hospedeiro do macrocíclico e, conseqüentemente, direcionar a reatividade axial do metalocomposto (Figura 4) ^[10, 11].

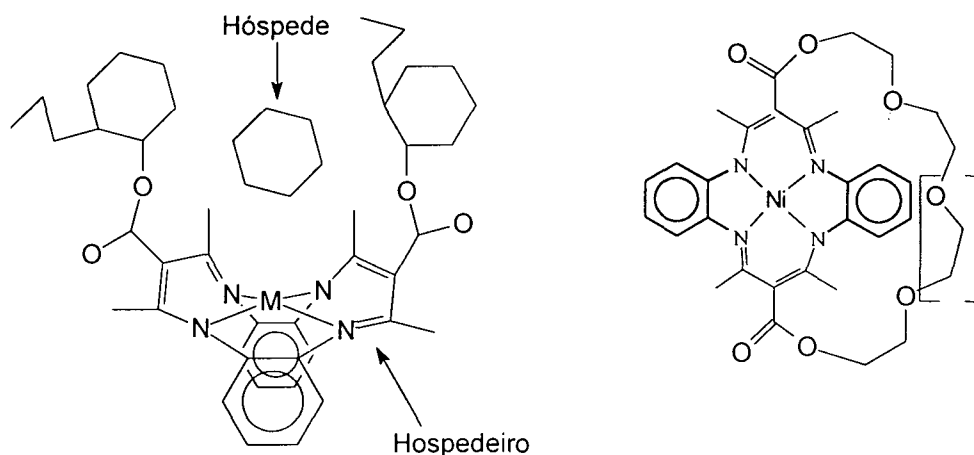


Figura 4: Representações de modificações na estrutura de compostos do tipo [M(TMTAA)] nas posições meso ou γ .

1.2 SÍNTESE DOS COMPOSTOS TETRAAZA[14]ANULENOS

A classe geral dos compostos, a qual tem atraído maior interesse entre os compostos tetraaza[14]anulenos, é a composta pelos sistemas de anéis de 14 membros tetraaza, os quais são classificados de acordo com o grau de insaturação: complexos 1, 4, 8, 11 – tetraazaciclotetradecano (Figura 5.a), complexos *cis* – e *trans* – tetraazadiene (5.b) e seus produtos de oxidação tetraimino (5.c), espécies tetraazatetraeno substituídas (5.d) e os tetraaza[14]anulenos de Jäger and Hiller (5.e). Os complexos mostrados em 5.b e 5.e são os sintetizados com maior eficiência pelo método *template*, mas podem ser obtidos em baixas quantidades na ausência do íon metálico ^[12, 13].

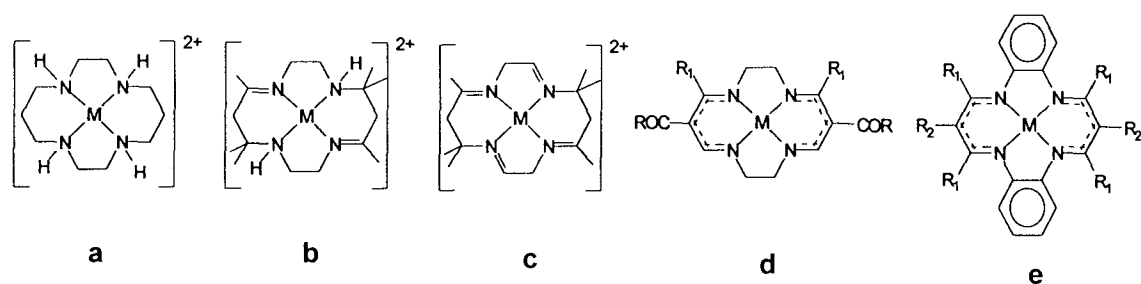


Figura 5: Compostos com anéis tetraza de 14 membros.

Na síntese *template* do tetrametil dibenzotetraaza[14]anuleno, o Ni^{II} é usado como íon molde na reação entre a *orto* – fenilenodiamina e uma espécie 1,3- dicarbonila (Figura 6). O íon metálico não é essencial para a formação do macrocíclico (Figura 7), visto que rotas não *template* também foram apresentadas na literatura ^[14]. No entanto, a síntese *template* tem mostrado maior eficiência.

A síntese *template* é realizada com o auxílio de íons Ni^{II} (em alguns casos Cu^{II} e Co^{II}) para favorecer a ciclização da *o* – fenilenodiamina e dicetonas, como ilustrado na Figura 6. O níquel tem exercido um papel excepcional como *template* devido ao pequeno raio efetivo do Ni^{II} (83,71pm) ^[15], e quando comparado ao Cu^{II} e Mn^{III} , o Ni^{II} possui maior retrodoação, o que favorece a desmetalização do complexo para a obtenção do ligante livre.

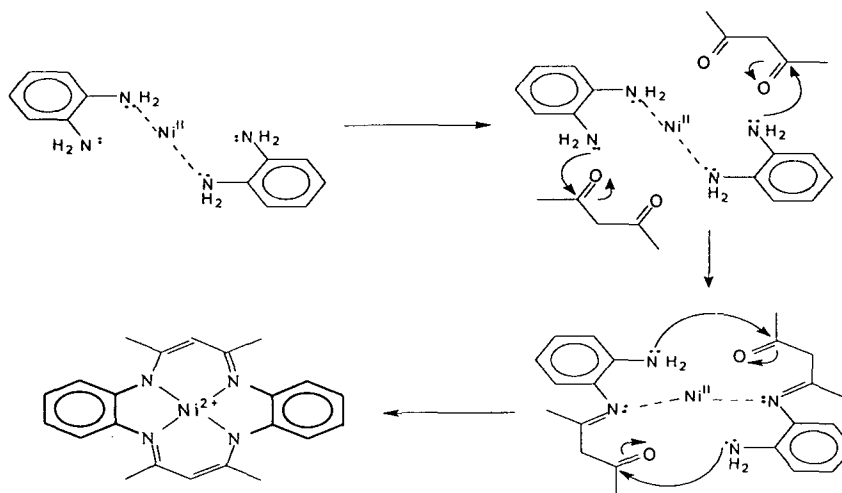


Figura 6: Esquema de síntese *template*.

A síntese não *template*, síntese na ausência do molde metálico, para a obtenção do ligante livre, tem consumido grande esforço em pesquisas, pois este tipo de síntese alcança baixos rendimentos (aproximadamente 10%). O exemplo exibido na Figura 7 é um exemplo raro de síntese com rendimentos, em torno de 34% [12]. Este tipo de síntese não *template*, muitas vezes é desnecessária uma vez que a obtenção do ligante livre é realizada também através do tratamento do NiTMTAA com HCl anidro, hexafluorofosfato e trietilamina (Figura 8), com rendimentos da ordem de 95% [6].

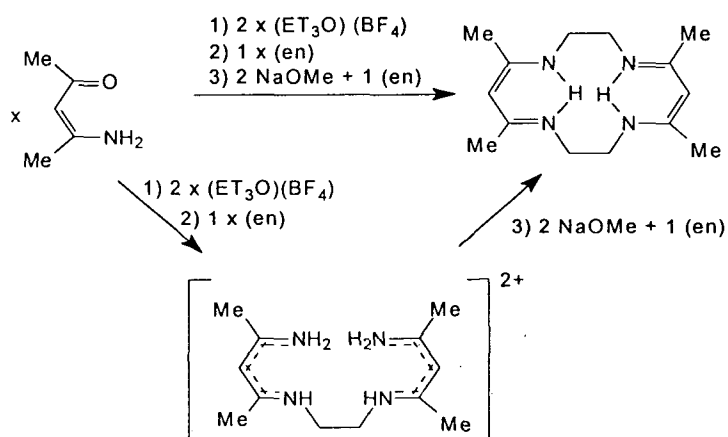


Figura 7: Esquema de síntese não *template*.

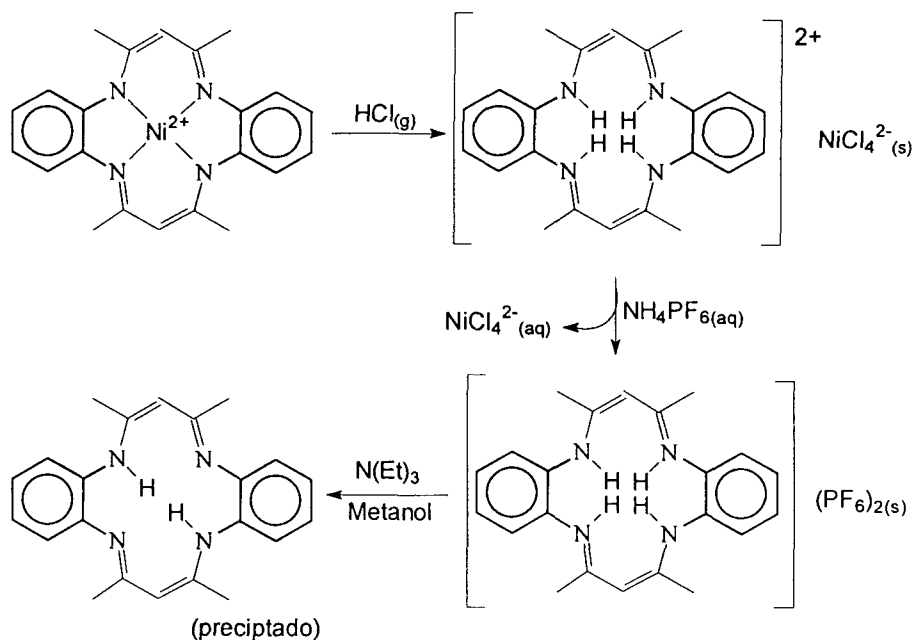


Figura 8: Esquema do processo de desmetalação do complexo de Ni.

1.3 CONFORMAÇÃO DO LIGANTE

A cavidade de coordenação dos quatro nitrogênios nos compostos macrocíclicos possui tamanho entre 1,90 e 1,93 Å para o H_2TAA e H_2TMTAA , respectivamente, os quais são 0,1 Å menores que as porfirinas. Esta característica é uma das muitas razões porque muitos complexos dibenzotetraaza[14]anulenos possuem o metal levemente fora do plano dos nitrogênios, enquanto que os análogos porfirínicos possuem o metal coplanar aos quatro nitrogênios.

A segunda característica especial dos ligantes dibenzotetraaza está na tendência de adotar uma conformação em forma de sela quando combinado ao centro metálico (Figura 9). Esta característica é especialmente pronunciada para os tetraazas do tipo tetrametil dibenzotetraaza[14]anulenos (TMTAA) por causa da interação estérica entre os substituintes metila e os átomos de hidrogênio dos anéis *o* – fenílenos. Para o Me_nTAA ($n = 4$ ou 8) a não

planaridade persiste no ligante livre como ilustrado na Figura 9, a qual mostra a estrutura do H₂TAA (a) e H₂TMTAA (b), respectivamente ^[14].

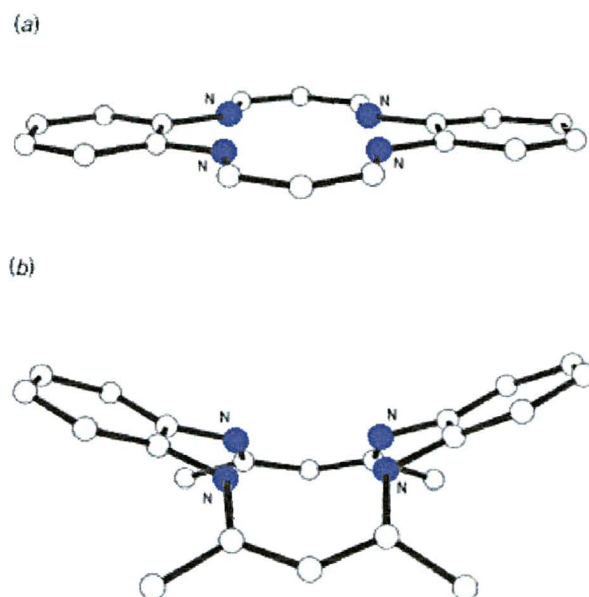


Figura 9: Esquema das conformações estruturais do H₂TAA (a) e H₂TMTAA (b).

A limitação estérica imposta pelos substituintes metil iminatos é muito importante porque eles contribuem para a tendência que os complexos TMTAA e análogos possuem de manter o metal fora do plano após a metalação do composto. Isto leva a um favorecimento da quinta ou sexta coordenação sobre o centro metálico. Além disso, a não-planaridade do Me₄TMAA, e de outros sistemas, é considerada responsável pela inibição dos tipos de interações intermoleculares no estado sólido, que dá lugar à baixa solubilidade típica de porfirinas não substituídas ^[14].

Outros dois importantes fatores afetam o grau de não-planaridade dos ligantes macrocíclicos em seus complexos metálicos: primeiro, o raio e a quantidade de elétrons d dos íons metálicos sozinhos, e segundo, e menos importante, o número e tipo de ligantes axiais. Por este motivo, complexos iguais ao ligante TAA (Figura 9a), o qual é planar no estado sólido, podem

adotar uma conformação de sela dependendo do tipo de metal e da quantidade de ligantes auxiliares presentes ^[14].

Para um tipo de complexo dibenzotetraaza[14]anuleno, a distância do metal do plano dos nitrogênios depende primeiramente do raio do metal e de efeitos de estabilização do campo ligante. Por exemplo, no complexo de Co^{III} $[\text{Co}(\text{TMTAA})\text{I}]$, o íon metálico permanece a 0,234 Å fora do plano dos 4 N. Já para o complexo de Fe^{III} , $[\text{Fe}(\text{TMTAA})\text{Cl}]$, o íon ferro está a 0,6 Å fora do plano do anel, refletindo o maior raio efetivo do Fe^{III} spin alto ($S=5/2$). Já o pequeno distanciamento do átomo de Co pode ser explicado não pelo raio do metal, mas pela não – planaridade do ligante onde os átomos de nitrogênio têm um direcionamento natural dos pares eletrônicos para fora do plano ^[14].

1.4 MODOS DE COORDENAÇÃO DO LIGANTE

Os complexos metálicos dibenzotetraaza[14]anulenos normalmente agem como ligantes duplamente desprotonados, dianiônicos, tetradentados e com um único núcleo metálico (Figura 3). Outros modos de coordenação e nuclearidades metálicas são possíveis ^[14].

Outras formas de coordenação menos comuns, mas possíveis, estão ilustradas na Figura 10. No exemplo 10a o macrocíclico está atuando como um ligante bidentado neutro, podendo também agir como ligante bis-bidentado na coordenação da ligação Mo – Mo (10b), ou agindo como um ligante bis-tetradentado com dois íons metálicos coordenados de lados opostos do plano do anel (10c).

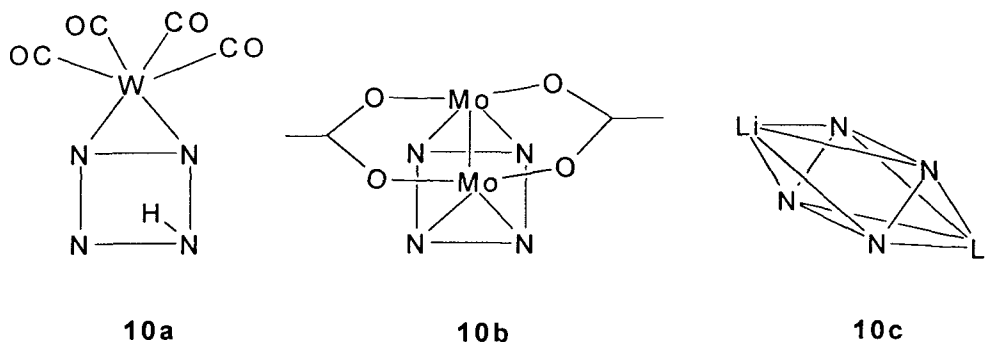


Figura 10: Modos de coordenação do ligante H₂TMTAA.

1.5 COMPOSTOS MODELOS

O pequeno número de biomoléculas contendo Ni encontrado é um tanto compensada pela variedade de funções que estas moléculas desempenham. Existem quatro tipos de enzimas conhecidas dependentes de Ni, e todas foram encontradas em organismos inferiores, embora uma (urease) é encontrada em plantas. O papel do níquel em organismos superiores não é ainda conhecido, embora sua presença como elemento traço é fundamental nos animais ^[16].

Enzimas de níquel são conhecidas como proeminentes no metabolismo de bactéria anaeróbicas, por exemplo, em bactérias metanogênicas – os poucos organismos conhecidos que utilizam CO₂ como seu principal acceptor de elétron para a produção de CH₄.

O F430 é o grupo prostético contendo níquel da metil coenzima M redutase a qual, na etapa final da metanogênese, catalisa a clivagem redutiva da metil coenzima M na presença de um cofator tiol para produzir metano, em bactérias anaeróbicas, como mostrado na equação abaixo:



No F430 tem-se um complexo de níquel em uma porfirina hidrogenada (Figura 1b). Este é o centro ativo da metil coenzima M redutase que participa na redução de CO_2 para metano, e também na redução de haletos de alquila. Análises da sua conformação indicam que o F430 pode acomodar geometrias de coordenação do quadrado planar a trigonal - bipiramidal, um fato que sugere a facilidade da redução do Ni^{II} a Ni^{I} [17].

A enzima parece estar também envolvida na desalogenação redutiva de hidrocarbonetos clorados por bactérias metanogênicas. A estrutura do F430 é conhecida e a atividade redox entre o Ni^{II} e Ni^{I} ocorre durante a catálise [18].

Uma das razões pelas quais os complexos dibenzotetraazas têm sido investigados como modelo do F430, é que este ligante é suficientemente flexível para permitir a ligação de ligantes exógenos nos sítios de coordenação axial [18].

O esqueleto do F430 exhibe considerável flexibilidade. Não surpreendentemente, portanto, o macrocíclico pode acomodar mudanças na estrutura, o que pode ser observado por EXAFS na redução a Ni^{I} : A distorção ocorre ao redor do Ni, o que é observado por duas diferentes distâncias de ligação $\text{Ni}^{\text{I}} - \text{N}$; 1,88Å e 2,03Å. Deformação similar na redução para Ni^{I} também foi observada em complexos tetraaza ao contrário da formação de $\text{Ni}^{\text{II}} \pi$ ânion radical em compostos do tipo clorins e porfírenos, o que leva a uma distância Ni – N inalterada. Estes resultados sugerem que a habilidade dos macrocíclicos em alterarem a sua conformação ajuda a controlar o sítio de redução (metal vs macrocíclico) e, por vez, determina a química dos produtos de redução [19].

Modificações nas posições meso do macrocíclico podem favorecer também a produção eletroquímica de CO catalisado pelos complexos tetraaza.

A Figura 11 representa uma reação catalisada por tetraaza, o qual possui um grupo NH_3 , introduzido na posição meso. Esta presença possibilitou o aumento da produção de CO, em relação ao tetraaza sem o substituinte, sugerindo uma efetiva interação do grupo NH_3 com o substrato CO_2 , entre o O do CO_2 e o H do grupo NH_3 [5].

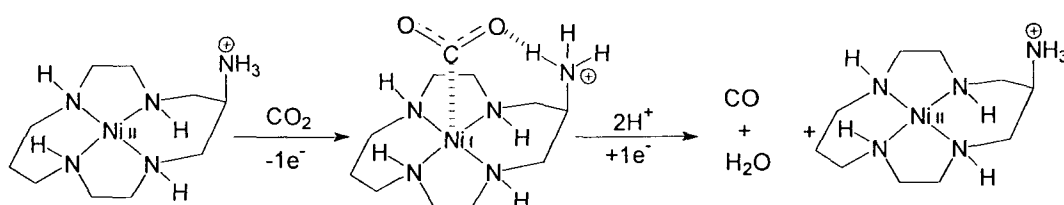


Figura 11: Proposta de intermediário para a catálise de redução do CO_2 .

Na área da química bioinorgânica, complexos dibenzotetraaza [14]anulenos de metais de transição são alvos de estudos como modelos para outros sítios ativos de certas enzimas de ocorrência natural. O complexo [CoTMTAA] (Figura 12) tem sido estudado por Moore e colaboradores como modelo da vitamina B_{12} , isto devido a sua característica estrutural com o anel corrina desta vitamina [14]. Além disso, os complexos tetraazas de Mn^{III} tem sido investigados como compostos modelos e relacionados ao estudo da função catalítica do citocromo P-450 na oxidação de substratos orgânicos [20].

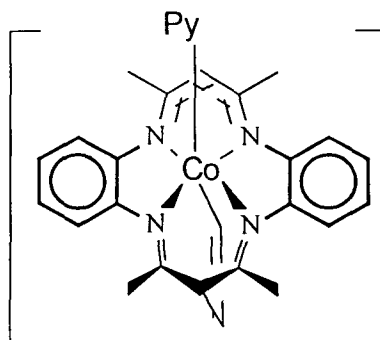


Figura 12: Estrutura do modelo da Vitamina B_{12} .

Tem sido observado na literatura ^[19] que a atividade catalítica de complexos macrocíclicos, bem como seu comportamento de coordenação, podem ser controlados pela estrutura do ligante. Portanto, é de grande interesse nesta área de trabalho alterar, não só o sítio metálico do complexo, mas também a forma estrutural do macrocíclico. A adição de substituintes no anel, ou a construção do anel no interior de suportes sólidos, como por exemplo uma cavidade zeolítica, pode muitas vezes produzir distorções interessantes na molécula, podendo causar mudanças estruturais de grande interesse nos estudos catalíticos^[21].

1. 6 SUPORTES INORGÂNICOS

1. 6. 1 ZEÓLITAS

As zeólitas (Figura 13) têm estrutura cristalina aberta constituída por aluminossilicatos cristalinos de SiO_4 e AlO_4 tetraédricos, ligados por pontes de oxigênio de forma a gerar canais e cavidades de dimensões moleculares. Cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois átomos de silício ou alumínio. A ampla variedade de estruturas zeolíticas é consequência da flexibilidade da ligação Al-O-Si. As zeólitas possuem canais e cavidades rígidas com tamanho e forma definidos. São materiais de interesse no campo da catálise, uma vez que cátions, por exemplo Na^+ na zeólita NaY, podem ser substituídos por íons de metais de transição e seus compostos, o que possibilita a inclusão na cavidade zeolítica de moléculas de interesse químico^[21].

A seletividade de tamanho para moléculas – hóspede, devida a sua estrutura de poros única, tem levado a um vasto campo de exploração

industrial, por exemplo, como adsorventes em separação de gases e catálise heterogênea ^[22].

A estrutura da zeólita é composta de cavidades sodalitas cubo-octaédricas, unidas num arranjo tetraédrico por anéis de 6 membros de átomos de oxigênios, para formar cavidades amplas chamadas de super cavidades. As super cavidades são interconectadas por janelas que são formadas por anéis compostos de 12 átomos de Si/Al e 12 átomos de Oxigênio, Figura 13 ^[22].

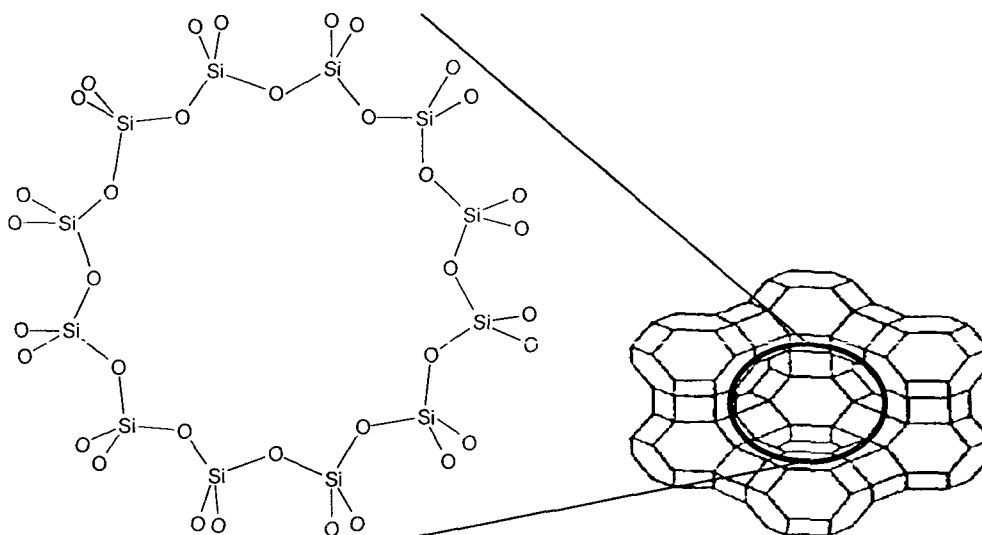


Figura 13: Janela que une as super cavidades da zeólita do tipo NaY.

As propriedades do sistema hospedeiro – zeólita são determinadas por alguns fatores como por exemplo: razão Si/Al, natureza dos cátions extra – estruturais, presença de moléculas de água e concentração do hóspede. A diminuição da razão Si/Al influencia a interação hóspede – zeólita devido ao aumento de cargas negativas na estrutura. Além do mais, a eletroneutralidade necessária eleva o número de cátions, que podem ocupar sítios que bloqueiam janelas e canais, dificultando a migração da espécie hóspede de uma cavidade para outra ^[23].

A síntese de compostos com atividade catalítica biomimética, unida às características dos tetraazaanulenos e das zeólitas, apresenta-se atualmente como um grande campo de pesquisa. Podem ser obtidos compostos com reconhecida atividade catalítica, imobilizados em suportes rígidos o que pode promover reações seletivas (aproveitando a estrutura do suporte), bem como a reutilização do catalisador.

Existem basicamente três métodos de preparar o metalo-complexo dentro da cavidade de uma zeólita: a) método do ligante flexível, b) método da síntese template e c) método da síntese da zeólita^[21].

No primeiro método, o ligante flexível pode difundir-se livremente através dos poros da zeólita, e complexar um íon metálico previamente trocado pelos cátions não estruturais da zeólita. O segundo método é exemplificado como a preparação do complexo dentro da cavidade zeolítica. Neste caso os reagentes de síntese migram para o interior da cavidade, realizando a síntese do ligante pelo método template em volta do íon metálico (ship-in-a-bottle). No último método, durante a cristalização da zeólita é adicionado o metalocomplexo e esta se cristaliza em volta dele.

Além da imobilização dos complexos tetraazas em zeólita, e seu estudo como compostos modelos com aplicação em catálise heterogênea, outros compostos resultantes da imobilização destes complexos em outras matrizes sólidas podem ser obtidos.

1. 6. 2 VIDRO POROSO TIPO VYCOR

Os vidros porosos tipo Vycor (PVG) são materiais com características especiais para estudos catalíticos (Figura 14). São produtos da fusão de óxidos

(75% SiO₂, 20% B₂O₃, 5% da mistura Na₂O, K₂O e Al₂O₃), nos quais os óxidos diferentes do SiO₂ são lixiviados através da imersão do vidro em HCl a 100°C. Este processo resulta na formação de poros que ocupam 28% do volume total do sólido, o que acarreta um aumento da área superficial (150-200m²/g)^[24]. O Vycor apresenta outras características como alta estabilidade térmica e resistência a choques térmicos, altos valores de transmitância para a luz visível, o que facilita muitas vezes a sua caracterização, resistência a ataques químicos e propriedades mecânicas superiores aos vidros convencionais.

A superfície dos poros é formada por grupos Si-OH (Figura 14) similares aos encontrados em sílica. Estes grupos silanóis são ácidos, o que possibilita a utilização deste vidro como trocador catiônico. Esta é uma das características fundamentais na produção de compostos modelos, uma vez que a troca iônica possibilita o aprisionamento de qualquer espécie catiônica no interior dos poros do Vycor. Complexos catiônicos deslocam ligeiramente os prótons ácidos do silanol e são adsorvidos sobre o vidro sem co-adsorção do contra – ânion. Complexos neutros são fisicamente acomodados sobre o vidro, mas complexos aniônicos são eletrostaticamente repelidos da superfície ^[24]. Dentro dos poros do vidro existem também, em menor concentração, grupos B₂O₃ que atuam como ácidos de Lewis, além de grupos B-OH^[25].

O PVG oferece duas superfícies de adsorção; uma superfície mais externa do vidro e a superfície de adsorção das cavidades interconectadas com 70± 21 Å de diâmetro. A interação e distribuição da molécula hóspede sobre a superfície interna dos poros é influenciada pelo seu tamanho, visto que os canais que conectam os poros são estreitos (devido à grande variação de diâmetro) e tortuosos, o que dificulta a difusão do hóspede ^[24].

Os complexos tetraazaanulenos podem ser imobilizados no vidro pela difusão de uma solução através do sistemas de poros. O processo de imobilização pode ser acompanhado por análises de UV-Vis e RPE.

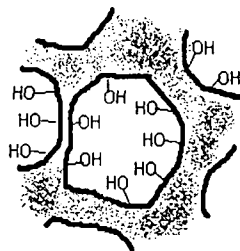


Figura 14: Esquema ilustrando a superfície dos poros do Vycor.

1. 6. 3 **FORMAÇÃO DE MATRIZES VIA PROCESSO SOL-GEL**

A imobilização de NiTMTAA, e outros metalocomplexos (como por exemplo metaloporfirinas), em sólidos inorgânicos, obtidos pelo processo SOL-GEL, é de grande interesse porque pode-se obter sólidos resistentes e reutilizáveis com atividade catalítica em meio heterogêneo. No entanto, a maior vantagem é ser este um método de obtenção de compostos de inclusão mais brando e ultrapassar as dificuldades encontradas na síntese de outras matrizes inorgânicas ao redor de compostos modelos, uma vez que estes não apresentam estabilidade térmica nas elevadas temperaturas que muitas vezes são necessária para a produção de matrizes inorgânicas ^[25].

O desenvolvimento do processo sol-gel oferece vantagens para a fabricação de materiais ópticos, sensores e suportes catalíticos entre outros materiais ^[26]. O processo é muito versátil para a produção de catalisadores inorgânicos aprisionados nos poros da matriz à baixa temperatura, resultando em materiais híbridos com propriedades intrínsecas e de várias formas como pó e filmes finos. A maior vantagem deste processo está em poder alterar-se a

seletividade do catalisador através de um controle na estrutura porosa ou no controle sobre a formação da rede tridimensional do sólido.

O desenvolvimento de sólidos catalíticos envolve o controle das propriedades do composto ativo bem como do suporte. As propriedades do suporte, assim como a área superficial específica, distribuição e tamanho dos poros, morfologia e estrutura, influenciam grandemente o transporte de massa e calor para o catalisador e possibilitam interações entre o composto ativo e o suporte ^[27].

Para preparar sólidos usando o método Sol-Gel, o Sol (Sol é uma suspensão coloidal de partículas em um líquido) é primeiramente preparado a partir dos reagentes no solvente desejado. A preparação do Sol pode ser pela simples dispersão de um sólido insolúvel ou pela adição de precursores que reagem com o solvente para formar um produto coloidal. Um exemplo típico do primeiro caso é a dispersão de óxidos ou hidróxidos em água, com um pH ajustado, para que as partículas mantenham-se em suspensão antes de precipitarem. O exemplo típico do segundo método é a adição de metal - alcóxidos em água. Os alcóxidos são hidrolisados formando o óxido como produto coloidal ^[28].

O Sol é tratado ou simplesmente deixado para formar o Gel (Gel é um sólido semi rígido no qual o solvente está contido na estrutura do material, o qual é coloidal, essencialmente concentrado ou polimérico). Para obter o produto final o Gel pode ser aquecido. Este aquecimento possui diversas finalidades como, remover solvente, decompor ânions assim como alcóxidos ou carbonatos para produzir óxidos, ou ainda para rearranjar a estrutura do sólido

ou permitir a auto cristalização do produto. Os principais passos do processo Sol – Gel estão apresentados na Figura 15 ^[28].

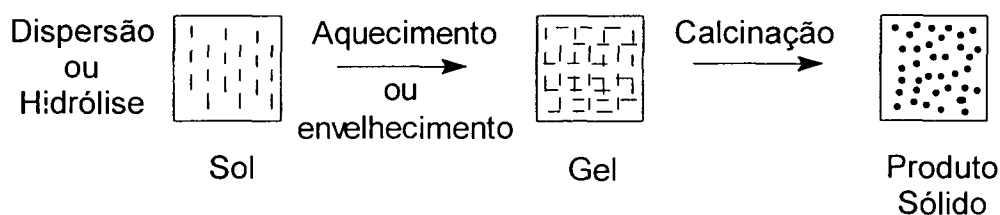


Figura 15: Etapas da rota de síntese Sol – Gel.

O efeito da razão molar ácido / alcóxido é significativo sobre a síntese Sol – Gel da alumina. Nesta síntese, o aumento da razão molar diminui a área superficial. Já a alumina sintetizada através do método sol – gel possui maior área superficial que a alumina sintetizada pela simples precipitação, salvo em altas razões molares ácido / alcóxido ^[27].

1.7 OBJETIVO GERAL

Contribuir para o entendimento da química de compostos macrocíclicos do tipo dibenzotetraazaanulenos através do estudo da atividade catalítica como modelos de sistemas biológicos.

Desde a síntese do Cyclam em 1937, até hoje, foram catalogadas no Cambridge Structural Database(CSD) mais de 170.000 estruturas no estado sólido^[3] de tetraaza macrocíclicos. O crescimento de pesquisas com estes compostos tende a aumentar com o estudo da viabilidade de interações em matrizes inorgânicas como zeólita, alumina e PVG. Esta é a colaboração inicial que este trabalho de mestrado pretende fornecer à química deste compostos.

1.7.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar, através de técnica template otimizada, compostos metalomacrocíclicos do tipo di-benzotetraazaanulenos de níquel 2+ e manganês 2+ e 3+.
- Caracterizar os compostos obtidos através das técnicas espectroscópicas disponíveis bem como análise química elementar.
- Estudar a viabilidade de imobilização de compostos metalomacrocíclicos em suportes inorgânicos.
- Investigar a atividade catalítica dos compostos obtidos frente a reações de oxidação ou redução de substratos orgânicos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SOLVENTES E REAGENTES

Foram utilizados neste trabalho reagentes com grau comercial ou espectroscópico, exceto os solventes para reações de catálise, as quais necessitaram de solventes grau HPLC. Os únicos solventes tratados foram etanol e diglyme.

2.1.1 PURIFICAÇÃO DO ETANOL

O etanol absoluto (Carlo Erba) foi purificado pelo método descrito por Perrin^[29], no qual 75 mL de solvente foram colocados em refluxo juntamente com 0,5 g de iodo e 5 g de aparas de magnésio, previamente limpas com solução de ácido nítrico (5%). Este refluxo foi mantido até que ocorreu a mudança de coloração da solução do marrom para o branco. Neste momento foram adicionados mais 400 mL de etanol e toda a mistura etanol + iodo + magnésio foi destilada. O volume inicial de aproximadamente 50 mL foi descartado e o restante foi armazenado em frasco conveniente juntamente com peneira molecular de 4 Å.

2.1.2 PURIFICAÇÃO DO *bis* (2-METOXIETIL)ÉTER (DIGLYME)

O diglyme espectroscópico (Aldrich), de forma semelhante ao etanol, foi purificado por método descrito por Perrin^[29]. Inicialmente o solvente, sob atmosfera de argônio, foi seco com pastilhas de NaOH. Em seguida, o diglyme foi destilado à pressão reduzida na presença de borohidreto de sódio (NaBH₄).

A alíquota inicial foi descartada, e o restante foi armazenado sob atmosfera de argônio em frasco limpo e mantido sob refrigeração.

2.2 SÍNTESE DO COMPLEXO DE NÍQUEL

A síntese do NiTMTAA foi realizada pelo método *template* segundo procedimento descrito por Goedken^[6], devido ao alto rendimento e facilidade de síntese se comparado ao método não *template*.

Para tal procedimento os reagentes foram utilizados na proporção de uma molécula de acetato de níquel para duas moléculas de *o*-fenilenodiamina e duas moléculas de 2,4-pentanodiona, em refluxo de etanol absoluto (50mL). O refluxo foi iniciado apenas com o acetato de níquel (3,0g) e a *o*-fenilenodiamina (2,6g) em atmosfera de argônio por 30 minutos (esquema reacional ilustrado na Figura 6), quando então foi adicionado a dicetona (2,6mL). A solução permaneceu em refluxo por mais 20 horas.

O tempo total de reação foi determinado pela análise, por espectroscopia eletrônica no UV-Vis, de alíquotas do meio reacional retiradas em intervalos aproximados de 2 horas. Os espectros destas alíquotas apresentaram absorbância nas regiões de 272 nm e 398 nm. Quando a relação entre as absorbâncias mostrou um valor constante, considerou-se que a reação atingiu o estado de equilíbrio e a partir deste ponto não foi observado melhoria no rendimento da reação.

Após finalizada a síntese, o solvente foi eliminado à pressão reduzida e o sólido obtido foi posteriormente purificado por cromatografia em coluna. O NiTMTAA puro foi analisado por espectroscopia no UV-vis, Infravermelho e H-RMN.

A presença da atmosfera de argônio foi necessária para evitar reações secundárias dos reagentes com o oxigênio.

2. 2. 1 PURIFICAÇÃO DO COMPLEXO DE NÍQUEL

O produto bruto da síntese descrita no item 2.2 foi purificado em coluna cromatográfica, utilizando-se como fase estacionária sílica-gel (Merck) e fase móvel o tolueno.

Através de testes com outros suportes, observou-se que o sólido Florisil foi a fase estacionária que apresentou os melhores resultados na purificação deste composto. Mas devido a maior disponibilidade da sílica, esta foi utilizada.

2. 3 OBTENÇÃO DO LIGANTE LIVRE A PARTIR DO COMPLEXO DE NÍQUEL

Também na obtenção do ligante desmetalado (H_2TMTAA) foi utilizado o método descrito por Goedken^[6]. É importante ressaltar aqui que o produto bruto, sem purificação prévia, pode ser diretamente utilizado no processo de desmetalção. No entanto, neste trabalho, só foi utilizado no processo de desmetalção o composto $NiTMTAA$ previamente purificado.

No processo de obtenção do ligante livre (Figura 8), o metalocomposto de níquel (0,3g) foi tratado com $HCl_{(g)}$ para a obtenção do sólido $[H_4TMTAA]^{2+} \cdot [NiCl_4]^{2-}$. Nesta etapa, a formação do produto é determinada pela mudança de coloração do verde para o violeta, com o borbulhamento de HCl , e início da precipitação. Esta precipitação foi acentuada com o resfriamento do meio reacional. O produto foi então filtrado e lavado com o mínimo volume de etanol gelado. O sólido branco obtido foi então dissolvido em uma solução

aquosa de NH_4PF_6 (1mL), para a precipitação do $[\text{H}_4\text{TMTAA}][\text{PF}_6]_2$, com a separação do metal na forma de $(\text{NiCl}_4)^{2-}$ aquoso. Esta etapa é crítica para obtenção do ligante livre do metal, pois se o precipitado não for eficientemente lavado com água gelada, na etapa seguinte ocorre a remetalização do ligante. Este sólido foi dissolvido em metanol (1mL), ocorrendo a neutralização do ligante $[\text{H}_4\text{TMTAA}]^{2+}$ pela adição de 3 gotas de trietilamina, acarretando a precipitação do ligante H_2TMTAA de coloração amarelo gema.

2.4 OBTENÇÃO DO COMPLEXO $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$

O método para a obtenção do complexo de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ foi descrito por Dabrowiak e Neves ^[30]. A síntese deste complexo baseou-se na metalização do ligante H_2TMTAA na presença de isotiocianato de acetil acetonato de Mn^{III} .

O sal de manganês $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ACAC})_3]$ foi sintetizado como descrito por Charles^[31]. Este foi convertido a $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ACAC})_2\text{NCS}]$, seguindo método de Marianelli^[32]. Este complexo é adequado para a síntese do $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$, pois é lábil o suficiente para fornecer o Mn no estado de oxidação +3 para o processo de metalização do ligante H_2TMTAA .

O processo de metalização do ligante macrocíclico ocorreu pela mistura de soluções em acetonitrila (10mL) do sal de Mn^{III} (65mg) obtido e do ligante (72mg), sob agitação, refluxo a 85°C e atmosfera de argônio. O produto foi obtido na forma de monocristais verde escuros.

2.5 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA NaY

Dentre os métodos descritos na introdução, para a imobilização de compostos em zeólita, foram escolhidos neste trabalho os métodos template e ligante flexível^[21]. Estes métodos foram escolhidos devido às dimensões (11 Å, 9 Å e 4 Å de espessura) e a flexibilidade do composto a ser obtido, o que possibilitaria a difusão do ligante pelos poros da zeólita.

Foi utilizado a zeólita NaY (CENPES-Petrobrás), previamente metalada com íons de Ni^{II} e Cu^{II} pelo processo de troca iônica simples. A troca iônica foi realizada pela simples agitação magnética de uma suspensão da zeólita NaY em solução aquosa do sal do metal, à temperatura ambiente por aproximadamente 90 horas. O sólido resultante foi centrifugado, lavado com água desionizada e seco a 80°C. Depois de realizado estes procedimentos, os teores de íons de Cu^{II} ou Ni^{II} foram determinados por absorção atômica

Para a obtenção de metalotetrazaanulenos pelo método template, a zeólita já preparada com o íon metálico de interesse (como descrito acima) foi ativada para o processo de imobilização, sob pressão reduzida a 80°C, por 4:30h. O sólido (0,167g) foi colocado em suspensão de etanol absoluto (50mL) e foi adicionado o-fenilenodiamina (0,042g). A suspensão foi deixada em refluxo por 2 horas, quando então foi adicionado 2,4-pentanodiona (50µL).

Quando esta síntese é comparada à template em solução, descrita no item 2.2, pode-se notar a diferença no tempo do refluxo inicial (antes da adição da dicetona, como descrito no item 2.2). Na síntese template em solução, o tempo de refluxo foi de 30 minutos, já no processo de imobilização em zeólita, este tempo foi prolongado para 2 horas. Isto provavelmente se deve à menor

disponibilidade do íon metálico, por estar imobilizado no sólido, quando comparado ao íon metálico em solução.

Todo o procedimento de obtenção do composto metalo tetraaza[14]anuleno na cavidade da zeólita foi executado em atmosfera de argônio. Os sólidos obtidos, e denominados por **complexo-zeo**, por exemplo **CuTMTAA-zeo** e **NiTMTAA-zeo**, foram exaustivamente lavados em extrator soxhlet, com vários solventes para remover qualquer vestígio de restos de reagentes aderidos à superfície do grão, bem como para remover moléculas do complexo fracamente aderido. Após a extração, os sólidos foram secos a 80°C.

Para a obtenção de metalotetraazaanulenos pelo método do ligante flexível, da mesma forma que para o método template, utilizou-se zeólita NaY contendo o íon metálico de interesse (previamente obtido por processo de troca iônica simples e ativada como descrito no método anterior). A matriz inorgânica (600mg) já contendo o íon metálico de interesse foi mantida em suspensão de tolueno (30mL) e então adicionado o ligante H₂TMTAA (100mg), sob agitação e atmosfera de argônio. O meio foi mantido sob refluxo por 3 horas. Os sólidos obtidos foram lavados e secos como descrito no processo anterior. Os sólidos foram denominados de **CuTTL-zeo** e **NiTTL-zeo**, para os compostos CuTMTAA em zeólita e NiTMTAA em zeólita, respectivamente.

Foi observado que a mudança do solvente de etanol para tolueno proporcionou maiores temperaturas de refluxo, o que pôde favorecer o processo de metalação do ligante. Tal alteração pôde conduzir a um menor tempo de reação se comparado ao método template.

2.6 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni^{II} E Mn^{III} IMOBILIZADOS EM VIDRO POROSO DO TIPO VYCOR

A obtenção de complexos tetraazaanulenos imobilizados no Vycor ocorreu através da difusão de uma solução dos complexos em diclorometano (de concentração conhecida) através dos poros do Vycor. Este processo foi dividido em dois métodos de monitoramento distintos:

Método 1:

Imersão do vidro na solução (4×10^{-4} mol/L) contendo o complexo de interesse dentro de uma célula espectroscópica de quartzo, como ilustrado na Figura 16, por tempo previamente estipulado e controlado. Esta imobilização foi acompanhada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis da solução.

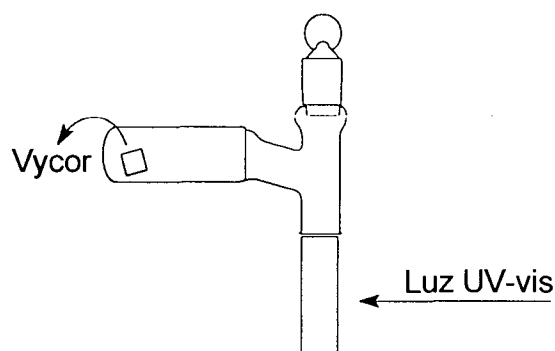


Figura 16: Ilustração do tipo de cubeta utilizada no processo de imobilização.

Método 2:

Imersão da placa do Vycor em solução do complexo desejado (5×10^{-4} mol/L), na qual permaneceu por curtos período de tempo (aproximadamente 2 horas). O vidro foi retirado e este analisado por RPE e UV-VIS. Depois das análises, a placa foi novamente imersa no interior da solução e o procedimento foi repetido até que as análises de UV-Vis não indicassem mais nenhuma alteração da concentração do complexo na placa de Vycor.

2.7 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni^{II} EM ALUMINA SINTETIZADA PELO PROCESSO SOL-GEL

Esta fase de trabalho foi realizada na Universidade de Franca, pelo grupo de pesquisa sob orientação da Prof^a Dr^a Kátia Ciuffi. Foram produzidos materiais híbridos (alumina + NiTMTAA) pelo método Sol-Gel, processo não hidrolítico.

O material híbrido foi sintetizado através da reação de cloreto de alumínio (AlCl₃) e éter diisopropílico (i - Pr₂O) na presença do complexo NiTMTAA, na proporção de 5 : 7,5 : 8,7x10⁻⁴ mols (cloreto : éter : complexo), em 50 mL de diclorometano seco. O refluxo de 110°C foi realizado sob atmosfera de argônio. Após 4 horas de reação a fase gel estava formada, e o início da precipitação ocorreu depois de 30 minutos. Depois do refluxo, a solução foi lentamente resfriada até a temperatura ambiente. Após aproximadamente 15 horas, o solvente foi lentamente removido a vácuo, e o sólido obtido foi lavado com diferentes solventes separadamente (DCM, ACN e MeOH) e posteriormente aquecido a 130°C.

A quantidade de NiTMTAA imobilizada foi determinada pela análise de UV-Vis da solução do meio reacional e soluções resultantes das lavagens de ambos os sólidos.

2.8 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O $[Mn(TMTAA)NCS]$

Foram realizados dois testes diferentes de atividade catalítica com o complexo de manganês para investigar a atividade catalítica em reações de oxidação de substratos orgânicos. Estes testes situam o trabalho na pesquisa de novos complexos não porfirínicos capazes de mimetizar a função catalítica do citocromo P-450.

Teste 1: oxidação do Cicloexano

Para a investigação da atividade catalítica do composto de manganês frente a reações de oxidação do cicloexano (Figura 17), foram realizadas reações em meio homogêneo. A reação se processou sob atmosfera de argônio em tubos de vidro equipados com septos. O catalisador $[Mn(TMTAA)NCS]$, o doador de oxigênio (H_2O_2 ou iodobenzeno) e o substrato (cicloexano), foram misturados sob agitação em atmosfera de argônio por tempo e temperatura controlados. Por exemplo, em frasco de reação foi adicionado o $NiTMTAA$ (1mg) e iodobenzeno (4mg). Como solvente foi utilizado 900 μ L de ACN, para iniciar a reação foi adicionado 100 μ L de cicloexano (substrato).

Vários estudos foram realizados, alterando as proporções do doador de oxigênio e substrato em relação ao catalisador. O iodobenzeno (PhIO) foi testado em proporções de 1:1, até 1:100 em relação ao catalisador (Complexo:PhIO, proporção em quantidade de matéria). Foram também alterados os solventes de reação, dentre eles diclorometano e acetonitrila, ou misturas destes. Os produtos da reação foram analisados e quantificados por cromatografia gasosa.

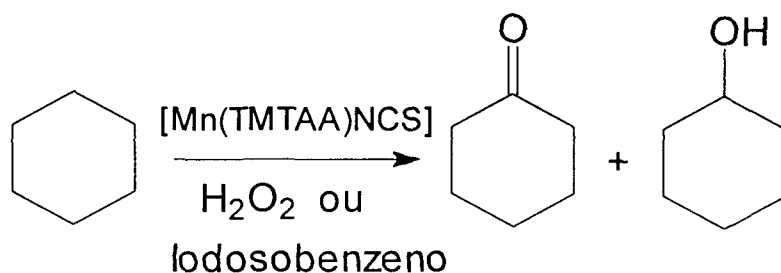


Figura 17: Esquema representativo da conversão do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona catalisada por [Mn(TMTAA)NCS].

Teste 2: oxidação da N,N-dimetil-p-nitrosoanilina

Foram efetuadas reações de oxidação do substrato *N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina, para a obtenção de *N,N*-dimetil-*p*-nitroanilina. Como no primeiro teste foram realizadas variações nas proporções do catalisador e doador de oxigênio em relação ao substrato. O tempo de reação foi de 3 horas. Para a quantificação dos produtos de reação, a solução de reação foi eluída em coluna cromatográfica de sílica com solvente diclorometano. O produto de reação foi quantitativamente recolhido em balão volumétrico e sua concentração determinada através da espectroscopia UV-Vis, tendo sido previamente estabelecida uma curva de padronização.

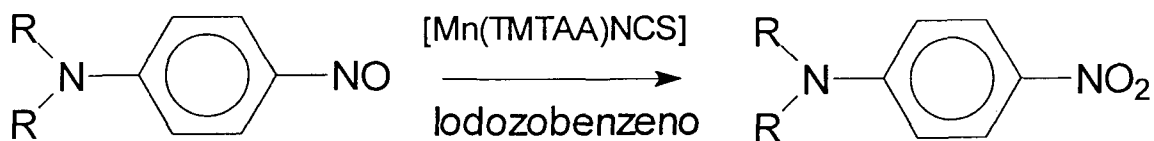


Figura 18: Esquema representativo da oxidação da *N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina catalisado por [Mn(TMTAA)NCS].

2.9 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O [Ni(TMTAA)]

O complexo de níquel foi testado como modelo do Fator 430 em reações de desalogenação de haletos de alquila (Figura 19). Estes testes foram realizados com modificações do método proposto por Arai e Sakaki^[33, 34].

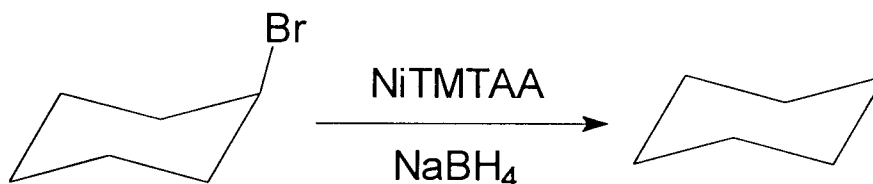


Figura 19: Proposta de reação de desalogenação do bromo-cicloexano catalisada pelo NiTMTAA.

Para a investigação da atividade catalítica do composto de níquel foram feitas reações em meio homogêneo. A reação se processou em atmosfera de argônio em tubos de vidro equipados com septos. O catalisador ([Ni(TMTAA)]), o agente redutor (NaBH₄) e os substratos (Bromo-cicloexano, Iodo-cicloexano ou Cloro-cicloexano), foram misturados sob agitação e atmosfera de argônio por tempo e temperatura controlados.

As proporções de agente redutor e substrato foram alteradas em relação ao catalisador. O NaBH₄ foi testado em proporções de 1:1 até 1:100 em relação ao catalisador (Complexo : agente redutor, proporção em quantidade de matéria), e da mesma forma foram alteradas as proporções do substrato.

Os solventes testados foram acetonitrila e diglyme. Seguindo o método de Arai e Sakaki^[33, 34], a necessidade de um doador de hidrogênio para a reação foi sanada com a adição de etanol anidro em pequenas proporções. Isto possibilitou estudar a variação da proporção de etanol (%V/V). Os produtos da reação foram analisados e quantificados por cromatografia gasosa.

2. 10 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O SÓLIDO DE Ni RESULTANTE DA IMOBILIZAÇÃO DO [Ni(TMTAA)] NO VYCOR.

O sólido resultante da imobilização de NiTMTAA no Vycor foi testado também como modelo do Fator 430 em reações de desalogenação de haletos de alquila. Para tal testes, as reações ocorreram em meio heterogêneo.

As reações realizadas com o Vycor ocorreram em atmosfera de argônio em tubos de vidro equipados com septos. O catalisador, o agente redutor (NaBH_4) e o substrato (Iodo-cicloexano) foram misturados sob agitação e atmosfera de argônio por tempo e temperatura controlados.

Proporções do agente redutor foram alteradas em relação ao catalisador. O NaBH_4 foi testado em proporções de 1:10 e 1:100 em relação ao catalisador. Ao final do tempo de reação, o meio reacional foi extraído por centrifugação e o sólido separado da solução. O sólido foi lavado e novamente centrifugado com pequenas quantidades de acetonitrila (250 μL) e os extratos misturados ao extrato inicial. Tal processo de extração dos produtos de reação foi repetido até o volume de extrato alcançar 2 mL.

O catalisador depois de utilizado foi novamente reutilizado em reações de catálise, nas mesmas proporções da sua primeira reação, como também em proporções diferentes de agente redutor. O etanol também foi necessário como doador de hidrogênio para a reação.

2.11 INVESTIGAÇÃO DA ESPÉCIE INTERMEDIÁRIA NO MEIO DE REAÇÃO EM CATÁLISE DE REDUÇÃO.

No intuito de caracterizar espécies intermediárias ativas ou não nas reações de redução do haletos de alquila pelo NaBH_4 , catalisadas por NiTMTAA, foram realizadas análises de RPE e UV-vis do meio reacional em situações simulando testes catalíticos. Para isto, foi escolhida a melhor condição de catálise já investigada (1 catalisador : 10 redutor : 100 substrato - proporções em quantidade de matéria), com o solvente diglyme e o substrato iodo-cicloexano.

A mistura do catalisador e redutor em diglyme ocorreu sob atmosfera de argônio. Neste momento tomou-se dois caminhos diferentes; primeiro, imediatamente após a mistura do catalisador e do redutor foi extraída uma alíquota da solução de reação que foi analisada por RPE à temperatura ambiente e à 77 K. O segundo caminho tomado foi esperar por aproximadamente 30 minutos após a mistura dos reagentes e uma segunda alíquota foi retirada e novamente analisada por RPE, nas temperaturas já citadas. Em ambas as alíquotas, após análise por RPE, foi adicionado o substrato e novas análises de RPE foram feitas.

Para a análise de UV-vis, foram realizados experimentos em condições semelhantes às descritas acima, no entanto as análises de Uv-Vis foram realizadas apenas em temperatura ambiente.

2. 12 INSTRUMENTAÇÃO E ANÁLISES DOS COMPOSTOS

2. 12. 1 ESPECTROSCOPIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

O espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8452A (Diode Array) foi utilizado para analisar compostos em solução, na região de 190 nm a 800 nm, em dispersão em óleo nujol ou imobilizados em placas de Vycor.

Para as análises em solução, os complexos foram dissolvidos em solventes adequados. A análise de referência (o branco) foi efetuada sobre o solvente puro utilizado para preparar a respectiva solução. Neste caso foram utilizadas células de quartzo com caminho óptico de 0,1 cm, 0,5 cm ou 1 cm.

As análises dos sólidos zeolíticos foram realizadas em emulsão de nujol pela maceração do composto e o óleo nujol em um almofariz de ágata, sendo que como análise de referência (branco) foi utilizado o óleo nujol puro. A mistura da maceração foi então analisada passando-se a emulsão em uma placa de quartzo.

Para a análise das amostras imobilizadas em vidro vycor, a placa já contendo o complexo foi colocada na região de análise do espectrofotômetro, com o auxílio de uma pinça. A análise de referência (branco) foi efetuada sobre o ar ou sobre as placas de Vycor sem o complexo.

2. 12. 1. 1 DETERMINAÇÃO DA ABSORTIVIDADE MOLAR

Na determinação da absorvidade molar dos compostos [Mn(TMTAA)NCS] e *N,N* – dimetil – *p* – nitroanilina foi necessária a preparação de uma solução de concentração da ordem de 10^{-4} mol/L para cada composto em diclorometano. Uma alíquota de aproximadamente 2 mL da solução do composto desejado foi colocado na célula espectrofotométrica ilustrada na

Figura 16. Neste sistema foi adicionado volumes conhecidos de solvente e registrado o espectro para cada concentração.

A conversão dos dados espectrofotométricos (absorbância) para absorvidade molar foi realizado com auxílio da equação de Lambert-Beer, descrita por:

$$A = c \cdot b \cdot \varepsilon$$

Onde: ε = a absorvidade Molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

c = concentração da amostra ($mol \cdot L^{-1}$),

b = caminho óptico (cm),

A = absorvância obtida no espectro.

2. 12. 2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

O espectrômetro de infravermelho (FT) (Bomem, MB-100) foi utilizado na obtenção de espectros qualitativos dos compostos na região de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Os compostos (na forma sólida) foram preparados para análises através da maceração em brometo de potássio seco (KBr, Aldrich) na proporção de 1 mg de amostra para 100 mg de KBr. Esta mistura foi transferida para um pastilhador e prensada sob pressão de 9 ton para a formação de pastilha. A análise de referência (branco) foi realizada com uma pastilha de KBr pura.

2. 12. 3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN-H)

Foi utilizado, o equipamento de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, Bruker AC 80, plotter MP3200, para a obtenção dos espectros de RMN-H.

O composto foi analisado através da dissolução de aproximadamente 15 mg em um pequeno volume de tetracloreto de carbono (Aldrich). Nesta solução, contida no tubo de análise, foi adicionado tetrametilsilano (Aldrich) como padrão interno. Todas as análises foram efetuadas em frequência de 80 MHz e à temperatura ambiente.

2. 12. 4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Foi utilizado o equipamento de ressonância paramagnética eletrônica, instalado no laboratório de RPE da Região Sul – DQ / UFPR, Bruker ESP 300E, operando em banda X. Os compostos foram analisados em solução ou no estado sólido.

As soluções preparadas em solvente apropriado e de grau espectroscópico foram acomodadas em tubos de quartzo de aproximadamente 3 mm de diâmetro. As análises foram realizadas à temperatura ambiente ou a 77 K. Neste último caso, foi necessário resfriar o tubo contendo a amostra em N₂ líquido e transferi-lo para um Dewar (Suprasil), com nitrogênio líquido, dentro da cavidade do espectrômetro.

Para a análise do material sólido, a amostra foi transferida diretamente para o tubo e analisada à temperatura ambiente. Para as análises a 77 K, o mesmo procedimento já descrito, foi mantido.

Os espectros de RPE do material imobilizado no Vycor foram realizados pela análise da placa de vidro. Para isto foi necessário utilizar um tubo de quartzo com 1 cm de diâmetro interno.

2. 12. 5 CROMATOGRAFIA GASOSA

Os produtos das reações de catálise foram caracterizados e quantificados com o auxílio do cromatógrafo gasoso Shimadzu; GC-14B equipados com integrador Shimadzu C-R6A chromatopac, coluna DB-WAX e detector de ionizador de chama.

Para a separação dos produtos da reação de hidroxilação do cicloexano foi necessária a utilização de uma rampa de aquecimento da coluna com as seguintes características:

Temperatura Inicial (TI) = 70°C em 1 minuto.

Rampa de Aquecimento (RA) = 7°C/min,

Temperatura Final (TF) = 200°C em 3 minutos

Para analisar os produtos da reação de redução do Br-cicloexano ou I-cicloexano, a rampa utilizada foi:

TI = 40° em 3 minutos, RA = 10°C/min, TF = 200°C em 3 minutos.

Foram efetuados estudos prévios para o estabelecimentos de condições de análise dos produtos das reações de oxidação do cicloexano e redução dos haletos de alquila.

Os produtos esperados para a oxidação do cicloexano são o cicloexanol e o cicloexanona. Além disso, iodobenzeno pode ser formado quando o oxidante é o PhIO. Sendo assim foi efetuada uma padronização interna (com n-octanol como padrão interno) para se determinar uma curva padrão para ser

utilizada na quantificação dos produtos de reação por cromatografia gasosa. Os resultados da relação das áreas dos picos cromatográficos (produto / padrão) versus a relação da quantidade de matéria (produto / padrão) foram plotados e uma equação de reta foi obtida. Detalhes dos cálculos são apresentados no Apêndice 1.

O produto esperado para a redução dos haletos de alquila é o cicloexano. Foram testados dois padrões internos para a determinação das curvas de padronização. Primeiro cicloexanol, pois seu pico cromatográfico não aparece na mesma região dos produto, do substrato ou do solvente (ACN). Além disso o tempo da corrida cromatográfica utilizando este padrão não passa de 11 minutos. Quando testes preparatórios foram realizados em diglyme como solvente da reação, o pico referente ao padrão interno apareceu muito próximo ao pico do solvente, inviabilizando a análise. Foi necessária a escolha de um segundo padrão interno, neste caso o n- octanol cujo tempo de retenção é bem diferente do solvente. Este padrão foi utilizado mesmo que o tempo de análise tenha sido prolongado para 15 minutos.

Sendo assim foram efetuadas duas padronizações internas, uma com cada padrão já descrito. Os resultados da relação das áreas dos picos cromatográficos (produto e padrão) versus a relação da quantidade de matéria (produto e padrão) também foram plotados e as equações das curvas foram obtidas. Detalhes dos cálculos são apresentados no Apêndice 2.

2. 12. 6 ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

As análises de Absorção Atômica foram realizadas nos Laboratórios do LACTEC, com o Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer 4100 - 1319. Para que as análises fossem executadas foi necessário o prévio tratamento das amostras com ácido fluorídrico. Este tratamento foi realizado no laboratório de bioinorgânica.

As amostras de zeólita-complexo foram dissolvidas em ácido fluorídrico. Todo o processo foi realizado com materiais de plástico (PVC). A amostra de massa conhecida foi tratada com a menor quantidade de HF e o seu volume foi aferido em 25mL com água desionizada.

2. 12. 7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nos Laboratório do LACTEC, no Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL30. A amostra foi preparada através da sua fixação sobre o suporte para análise, utilizando-se de uma fita adesiva dupla face. Após aderido a fita, a amostra foi metalizada com ouro no equipamento metalizador BAL TEC SCD 005, também no LACTEC.

2. 12. 8 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS

Os resíduos produzidos neste trabalho foram divididos em três categorias, líquidos orgânicos, líquidos aquosos e sólidos.

Os rejeitos orgânicos foram classificados dependendo do grau de contaminação. Os solventes menos contaminados foram recuperados por métodos descritos por Perrin^[29]. Já os resíduos, altamente contaminados,

foram neutralizados e armazenados em tambores de 20 L para posterior destruição. Etapa esta coordenada pelo grupo responsável pelos descartes do departamento de química da UFPR.

Os rejeitos aquosos foram neutralizados e também armazenados em galões de 20 L, para posterior descarte pelo grupo encarregado do departamento de química da UFPR.

Os sólidos resultantes, quando possível, foram previamente lavados e todos foram armazenados em balde tampado para posterior descarte.

É importante ressaltar que todos os galões e baldes eram identificados por um código. Este código possibilita ao grupo responsável pelo descarte ter informações sobre o conteúdo do frasco, pois o mesmo acompanha uma ficha, no qual é descrito a quantidade de cada solvente, os contaminantes prováveis e a reatividade do descarte, como inflamável, explosivo, corrosivo, tóxico ou radioativo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No trabalho de mestrado desenvolvido foram sintetizados e caracterizados metalocomplexos macrocíclicos do tipo dibenzotetraazaanulenos dos íons de metais de transição Ni^{II} e Mn^{III} . Além disso, foram efetuados estudos da imobilização destes compostos em zeólita NaY, vidro poroso tipo Vycor e alumina pelo processo Sol-Gel.

Foram realizados estudos da atividade catalítica do composto $[Mn(TMTAA)NCS]$ frente a reações de oxidação de substratos orgânicos. A atividade catalítica em reações de redução de haletos de alquila foi testada para o $NiTMTAA$ e para o produto de sua imobilização no Vycor. A seguir estes resultados serão discutidos.

3.1 SÍNTESE DO COMPLEXO TETRAMETIL DIBENZOTETRAZA[14]ANULENO DE NÍQUEL PELO MÉTODO TEMPLATE $[NiTMTAA]$

Como descrito no item 2.2, a síntese do complexo $NiTMTAA$ ocorreu através do método template, segundo metodologia de Goedken^[6], com algumas modificações. Este composto foi sintetizado inicialmente por Jäger^[35] quando observou uma mudança no produto principal da reação entre uma β -dicarbonila e a *o*-fenilenodiamina, quando a reação ocorreu na presença de Ni^{II} .

A reação pode ser dividida em duas etapas: uma primeira etapa entre o sal de níquel e a *o*-fenilenodiamina, e uma segunda etapa entre o produto de complexação da *o*-fenilenodiamina e níquel com a dicetona (Figura 20). A principal mudança feita neste trabalho com relação a metodologia de

Goedken^[6] foi o tempo de refluxo de cada etapa. Goedken sugeriu o refluxo de todos os reagentes em etanol por 48 horas. Este trabalho adotou a sugestão de Bereman^[36] e col. que propôs uma reação inicial de 30 minutos para a formação do complexo intermediário da 1ª etapa (A, Figura 20) seguido da adição da dicetona para a formação do macrocíclico (B, Figura 20).

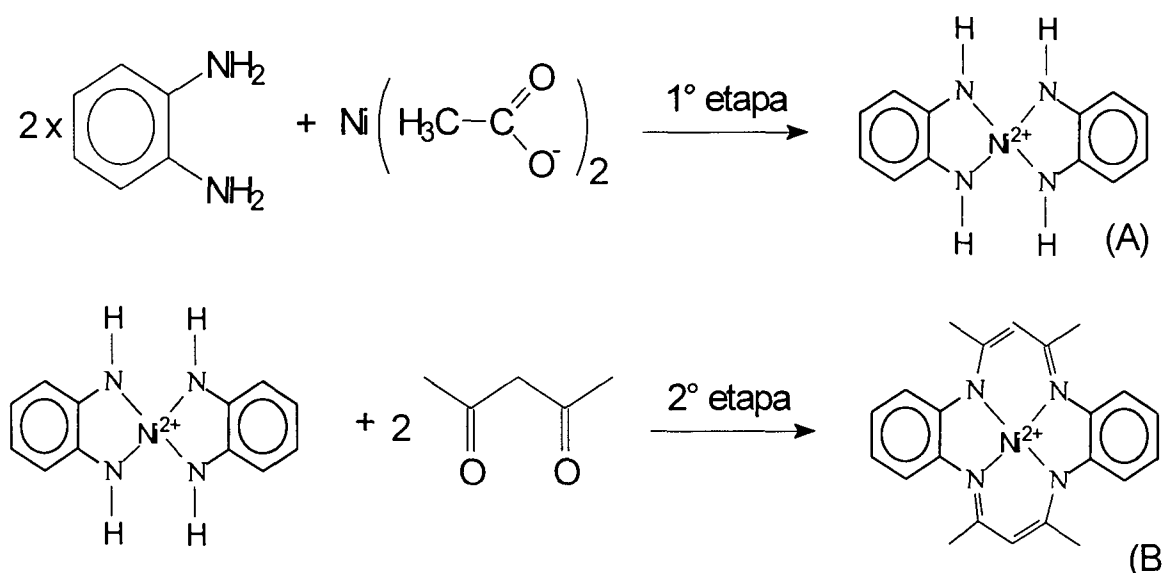


Figura 20: Esquema das etapas de síntese do NiTMTAA.

Em trabalhos realizados anteriormente em nosso grupo^[37], o tempo de refluxo da segunda etapa de reação foi determinado pela análise de alíquotas do meio reacional, em diferentes intervalos de tempo, utilizando a espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (Figura 21). Neste acompanhamento foi observado a relação entre as intensidades das bandas em 272 nm (presente nos reagentes e produtos) e 398 nm (típica do produto esperado). Espera-se que com a evolução da reação, a banda em 272 nm diminua de intensidade e a banda a 398 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do complexo tetrazaanuleno^[38], aumente de intensidade.

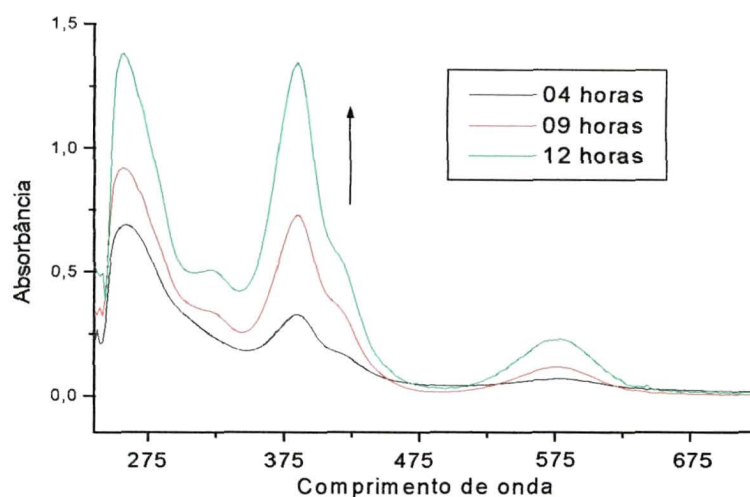


Figura 21: Espectros eletrônicos das alíquotas do meio reacional.

No momento em que a relação entre as absorvâncias passou a ser constante considerou-se que a reação atingiu o estado de equilíbrio entre produtos e reagentes e a partir deste ponto não foi observado melhoria no rendimento da reação (Figura 22). Esta medida possibilitou diminuir o tempo de refluxo de 48 horas^[37], conforme descrito na literatura^[6], para menos de 20 horas.

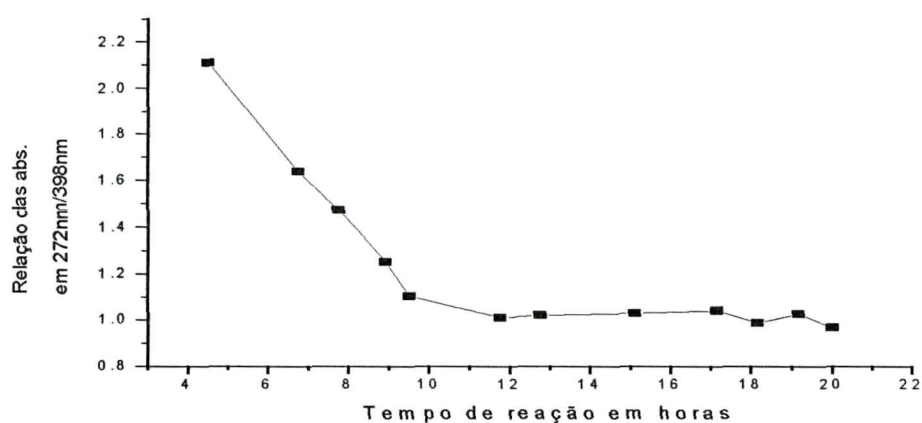


Figura 22: Relação das intensidades das bandas a 272 e 398nm para o composto NiTMTAA.

Ao final de 20 horas, o solvente de reação foi removido a pressão reduzida e o sólido bruto da síntese foi purificado como descrito no item 2. 2. 1.

Durante a síntese do compostos NiTMTAA a coloração do meio reacional manteve-se inicialmente azul escuro, mas após os 30 minutos iniciais de refluxos este passou para verde mantendo-se nesta coloração até o final da reação. O sólido (não cristalino) obtido com a extração do solvente do meio reacional apresentava coloração verde escura.

Para a purificação por cromatografia em coluna utilizando sílica gel como fase estacionária, o composto foi dissolvido em tetracloreto de carbono. Como descrito por Friedermann^[37], a utilização da sílica-gel como fase estacionária acarretava uma maior degradação do complexo, o que foi detectado por RPE, no entanto, este suporte foi escolhido devido a sua disponibilidade. O material puro obtido apresentou coloração verde. Os subprodutos da síntese apresentaram coloração marrom avermelhado e ficaram retidos na coluna. O composto seco foi armazenado sob atmosfera de argônio em freezer. O rendimento obtido nesta reação foi de aproximadamente 60%. Este resultado foi superior ao observado por Goedken^[6] que obteve rendimentos da ordem de 45%. Acredita-se que a maior eficiência da reação possa ser atribuída ao método de acompanhamento da reação, o qual diminui o tempo de reação e a formação de subprodutos.

3. 1. 1 CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis

A primeira análise realizada com o produto da reação de síntese template foi a espectroscopia eletrônica na região do UV-vis. A Figura 23 ilustra

o espectro eletrônico do NiTMTAA, no qual foi observado quatro bandas principais. Uma banda fraca e larga na região de 592nm ($4300 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), que foi atribuída a transferência de carga Ligante – Metal ^[39]. Recentemente Friedermann utilizando cálculos teóricos^[39], detectou a presença de uma banda d – d, na região de 577 nm, responsável pelo alargamento da banda em 592 nm, como foi observado neste trabalho.

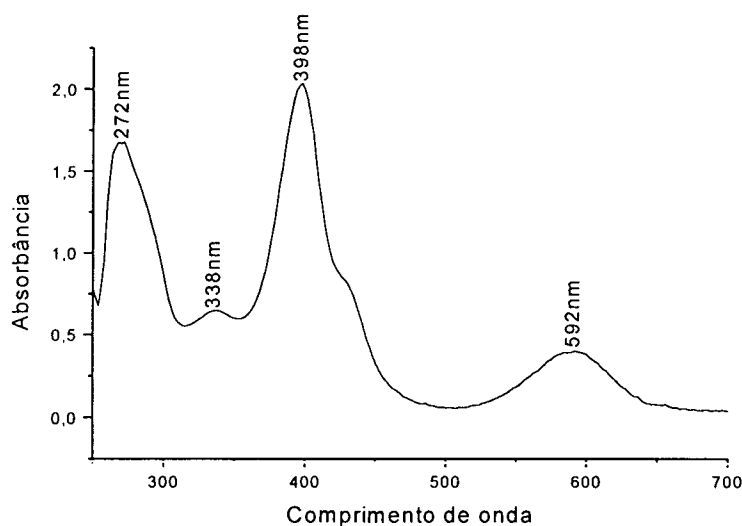


Figura 23: Espectro de absorção na região do UV-Vis de solução do composto NiTMTAA em diclorometano (valores da literatura em CHCl_3 ^[35,36] estão apresentados entre parênteses): 272 nm (271), 338 nm (333), 398 nm (395), 592 nm (588).

Nas regiões de maior energia são encontradas outras 3 bandas atribuídas a transição interna do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) ^[39]. A não observação de bandas d – d no espectro do composto pode ser atribuída à presença de bandas de alta intensidade, como a banda em 398nm ($26000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)^[35, 36]. No entanto, uma banda do tipo d – d, foi detectada através de cálculos teóricos, a qual estaria posicionada na região de 485 nm ^[39].

3.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro vibracional no infravermelho do NiTMTAA apresentou bandas características de vibrações de ligações existentes no composto^[9, 30, 40] (Figura 24). As atribuições das bandas observadas estão ilustrados na Tabela 1.

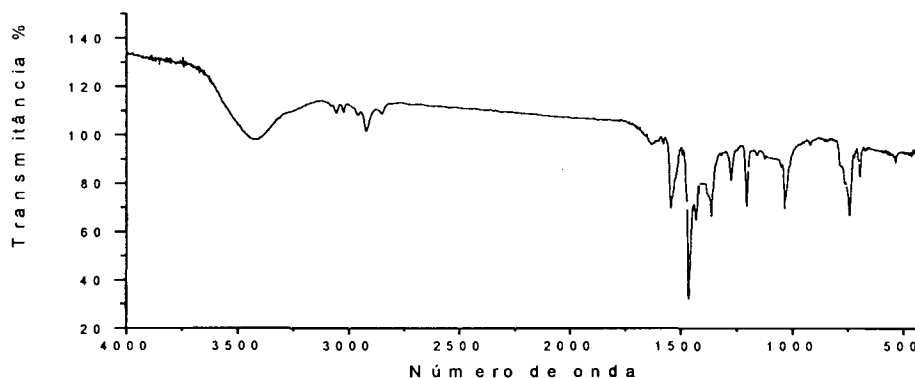


Figura 24: Espectro vibracional do NiTMTAA, em KBr.

Tabela 1: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do NiTMTAA.

NiTMTAA ^[9, 40]			
Frequência (cm ⁻¹)	Ligação	Tipo de Vibração	Intensidade
3062	=C-H (benzeno)	Estiramento	Fraca
3040	C=C (conjugado)	Estiramento	Fraca
2922	C-H (metila)	Estiramento	Fraca
2900	=C-H	Estiramento	Fraca
1546 (1540)	C=C (benzeno)	Estiramento	Média
1462 (1455)	N=C-C	deformação angular	Forte
1368	C=C-H	deformação angular	Média
1281 (1285)	C-N (benzeno)	Estiramento	Fraca
1207	C=C-H (benzeno)	deformação no plano em anel com substituição 1-2	Média
1037 (1035)			Média
737 (740)	C-C=C (conjugado)	Deformação	Média
696	C-H (benzeno)	deformação fora do plano em anel com substituição 1-2	Fraca

Legenda: Valores entre parênteses são referentes aos dados da literatura^[9, 30, 40]

A presença das bandas (1546, 1462, 1281, 1037 e 737 cm^{-1}) no espectro de infravermelho indicam a formação do ligante, uma vez que são coincidentes com os sinais típicos do tetrametil tetraazaanuleno já relatados na literatura [9, 30, 40]. Dentre as bandas mais importantes ressaltamos a banda na região de 1462 cm^{-1} atribuída à deformação angular da ligação da metila ligada ao carbono da imina, e a banda em 1207 cm^{-1} referente à deformação angular no plano dos hidrogênio em um anel benzênico com substituições nas posições 1,2.

3. 1. 3 CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O composto NiTMTAA foi analisado por ressonância paramagnética eletrônica, e como já era esperado, apresentou-se silencioso a esta técnica. Compostos neutros de níquel tetraazaanuleno possuem configuração eletrônica $3d^8$ e $S=0$ tanto em spin baixo quanto em spin alto. Como os isótopos mais abundantes do níquel (^{59}Ni , ^{60}Ni e ^{62}Ni) não têm spin nuclear, na presença deste ligante neutro, nenhuma carga eletrônica poderia dar sinal de RPE, uma vez que o sistema é diamagnético. Entretanto, com o decorrer do tempo após a síntese (envelhecimento do composto já após 24 horas), foi observado um sinal inesperado de RPE em $g = 2,012$ para o composto sólido (Figura 25). Tal sinal aumentou de intensidade com o tempo.

A presença do sinal na região de $g=2,0$ levou a sugerir a possibilidade de formação de uma espécie radical orgânico no complexo macrocíclico. Esta possibilidade foi descartada, visto que, radicais orgânicos apresentam largura

de linha inferior a 10 Gauss e o sinal observado apresentou largura de linha em torno de 34 Gauss.

O composto, mesmo re-purificado, apresentou o mesmo sinal em função do tempo de envelhecimento. Foram realizadas análises do tubo de RPE, bem como da cavidade de análise do equipamento, para verificar a possibilidade de contaminantes presentes nestes meios. No entanto nada foi observado, sendo assim, concluiu-se que o sinal observado é atribuído ao composto NiTMTAA sólido.

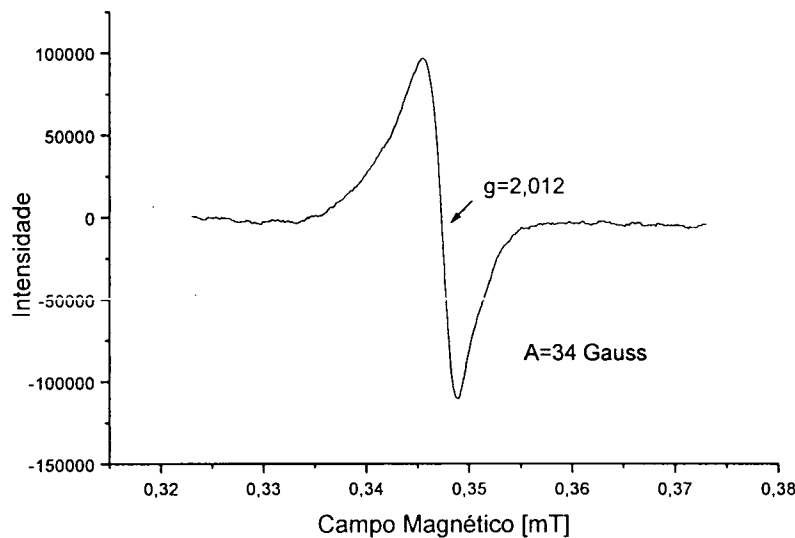


Figura 25: Espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica para o NiTMTAA sólido após 100 dias aproximadamente da síntese.

A observação do sinal de RPE aqui descrito sugere um processo de envelhecimento do material que leve à formação de espécie RPE-ativa. A grande e incomum largura do sinal associada ao seu valor de g pode indicar a presença de uma espécie Ni^{II} contendo um π -anion radical no ligante tetraaza. No entanto, não foram realizados experimentos suficientes para suportar esta hipótese^[37].

A espécie π -cátion radical poderia ser consequência de um processo de envelhecimento oxidativo seguido da formação de espécies dímeras como sugerido por Dabrowiak ^[7] e ilustrado na Figura 3a.

3.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO NiTMTAA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO

O composto de níquel foi também caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Nesta análise observou-se deslocamentos químicos típicos dos hidrogênios do composto NiTMTAA (Figura 26). Esta técnica indicou que, apesar da distorção existente no anel macrocíclico, o tetraazaanuleno mantém sua simetria C_{2v} , uma vez que apresenta apenas um singlete para 4 grupos metila, um singlete para dois grupos metilenos e dois grupos de multipletos para os prótons aromáticos^[41]. Os deslocamentos dos hidrogênios são relativamente elevados devido à interação do Ni com o N, o que desprotege ainda mais os hidrogênios.

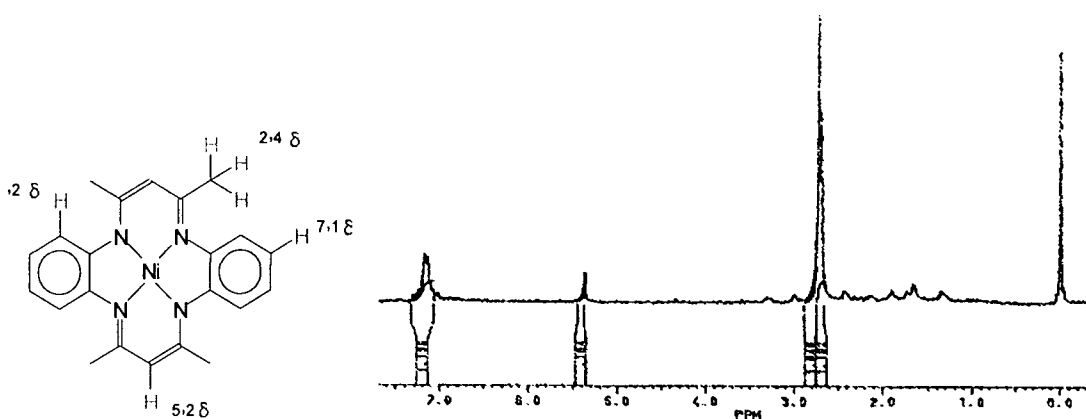


Figura 26: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio para o NiTMTAA em Tetracloreto de carbono, com pico de referência TMS.

3.2 REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO LIGANTE TETRAMETIL DIBENZOTETRAZA[14]ANULENO DESMETALADO [H₂TMTAA]

O processo de desmetalização do complexo NiTMTAA seguiu a metodologia proposta por Goedken^[6], e o complexo de níquel purificado foi utilizado no processo de desmetalização. Previamente, em nosso laboratório, foi observado que Ni^{II} complexos são mais facilmente desmetalados que Cu^{II} complexos^[39]. Este fato provavelmente pode ser explicado pela presença de ligações π de retrodoação quando se tem níquel como metal template. Isto leva ao favorecimento do seu caráter lábil frente a este ligante, quando o complexo é tratado em meio ácido. Pois, a retrodoação aumenta a basicidade do N e facilita a protonação do anel macrocíclico.

A reação de desmetalização é iniciada pelo tratamento da solução do complexo em etanol anidro com ácido clorídrico gasoso. Este processo provocou, inicialmente, uma mudança de coloração da solução do verde para o violáceo. Esta alteração deve-se à formação, mesmo que em pequena quantidade, de sais de benzodiazepina^[6] (Figura 27) como produto de degradação do anel macrocíclico. Simultaneamente, o produto principal, o ligante desmetalado, começa a precipitar na forma do sal [TMTAA][NiCl₄] de cor azul esverdeado (Figura 27).

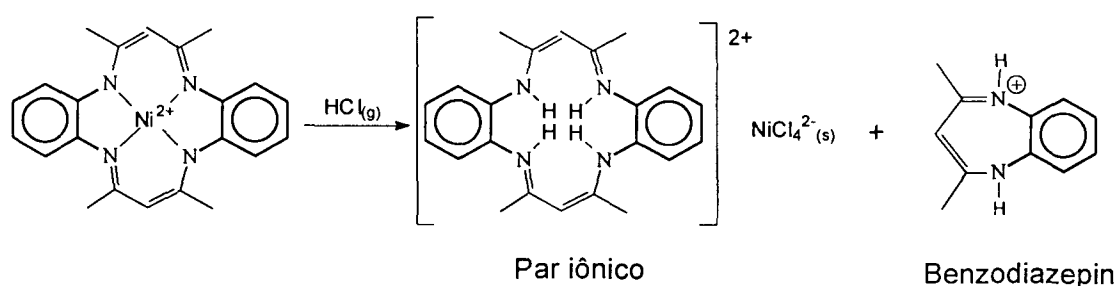


Figura 27: Esquema do processo de obtenção do ligante livre, pelo tratamento com o HCl_(g).

O sal obtido é filtrado e lavado com etanol gelado para extrair da superfície do sólido resultante, contaminantes tais como, pequenas porções do sal de benzodiazepina. Para evitar a reinserção do metal ao anel, o sólido foi dissolvido em água seguido da adição de um sal do íon hexafluorofosfato. Este íon foi adicionado para promover a troca iônica no sal $[H_4TMTAA]NiCl_4$, eliminando a possibilidade de reinserção do metal no ligante. Tal método é vantajoso, visto que o novo sal precipita na forma de um sólido branco, e o íon contendo o Ni^{II} permanece em solução (Figura 28). O sólido foi filtrado e após dissolução em metanol, o ligante livre foi neutralizado com trietilamina, como ilustra a Figura 28.

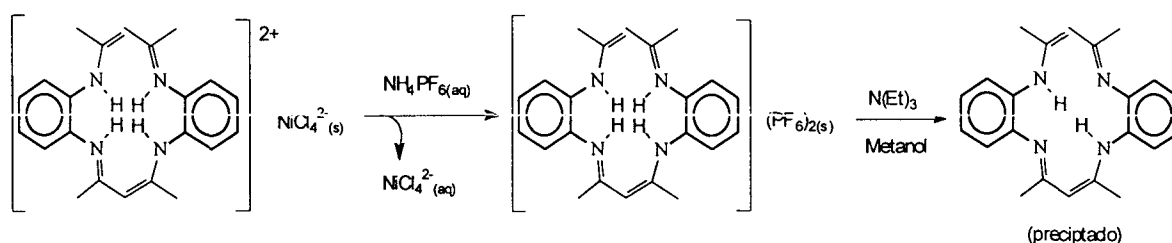


Figura 28: Esquema de obtenção do ligante livre, através do tratamento do par iônico obtido pelo do tratamento do complexo com $HCl_{(g)}$.

O produto obtido nesta reação (rendimento próximo a 55%) apresentou coloração amarelo escuro. O armazenamento do produto foi feito sob atmosfera de argônio. A estabilidade do produto foi testada com a elevação da temperatura da solução do ligante em tolueno até $110^{\circ}C$. A análise por espectroscopia eletrônica na região do UV-vis não indicou nenhuma alteração no espectro característico do ligante, o que sugere ser este complexo estável em temperaturas de refluxo de tolueno. Esta informação é importante visto que o tolueno é utilizado no processo de encapsulamento dos

dibenzotetraaza[14]anulenos em zeólita NaY pelo método do ligante flexível, como será descrito no item 3. 4. 2.

3. 2. 1 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE H₂TMTAA POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis

O espectro do ligante desmetalado (Figura 29) apresentou grandes diferenças com relação ao espectro do metalocomposto. A principal característica está na ausência das bandas de transferência de carga metal → ligante ou ligante → metal em 592 nm, o que indica a ausência do metal complexado e a eficiência do processo de desmetalização do NiTMTAA. No entanto, as bandas referentes às transições internas do ligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ na região de 254 nm a 346 nm ($16300 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) permaneceram caracterizando o ligante macrocíclico^[6, 39].

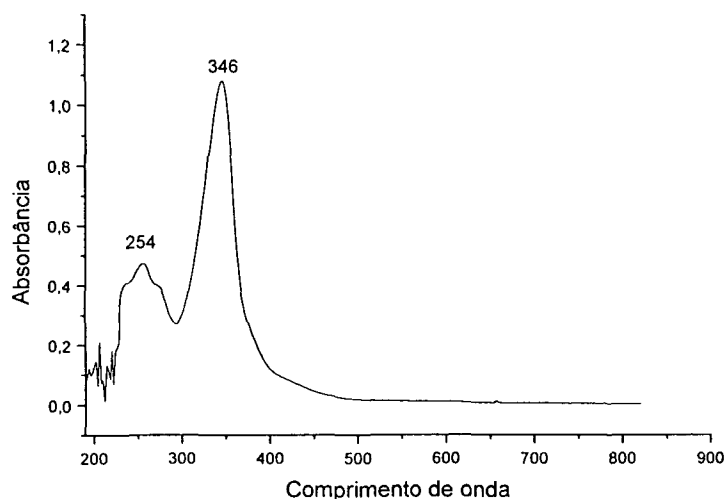


Figura 29: Espectro de absorção na região do UV-Vis em solução de diclorometano do composto H₂TMTAA.

As bandas observadas na Figura 29 são semelhantes às observadas para o ligante livre e já descritas na literatura (valores entre parênteses) como foi apresentado por Goedken ^[6]: 346 nm (340), 269 nm (269) e 254 nm (255).

3. 2. 2 CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE H₂TMTAA POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A Figura 30 ilustra o espectro vibracional obtido para o ligante. Como já observado na análise de infravermelho do complexo de Ni^{II} (Figura 24), existe um menor número de bandas relevantes nos espectros na região superior a 2000 cm⁻¹, portanto, esta foi omitida na Figura 30. As tentativas de atribuições para o espectro de infravermelho do ligante desmetalado (Figura 30) obtido a partir do NiTMTAA estão apresentadas na Tabela 2.

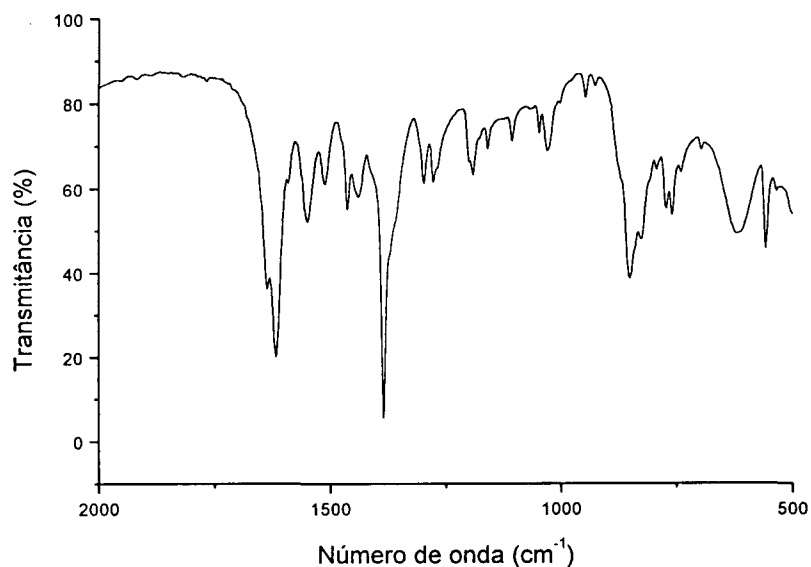


Figura 30: Espectro vibracional do H₂TMTAA, em KBr.

O espectro mostra a presença dos principais sinais referentes às vibrações das ligações no anel dibenzotetraaza[14]anuleno, o que caracteriza o

composto. No entanto, o sinal mais importante ilustrado na Figura 30 é a banda em 1616 cm^{-1} referente à deformação angular simétrica no plano da ligação N-H. Tal sinal caracteriza o produto desmetalado, uma vez que os nitrogênios do macrocíclicos estão protonados.

Tabela 2: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do H_2TMTAA .

H_2TMTAA ^[42]			
Frequência (cm^{-1})	Ligação	Tipo de Vibração	Intensidade
1616	C-N-H	deformação angular simétrica no plano	Forte
1548	C=C (benzeno)	estiramento	Média
1510	N=C-C	deformação	Fraca
1383	=C-H	deformação	Forte
1275	C-N (benzeno)	estiramento	Fraca
1190	C-H (benzeno)	deformação no plano substituição 1-2	Fraca
1030			Fraca
752	C=C (conjugado)	deformação	Média

3.3 SÍNTESE DO COMPLEXO ISOTIOCIANATO DE TETRAMETIL DIBENZOTETRAZA[14]ANULENO DE MANGANÊS PELA METALAÇÃO DO LIGANTE LIVRE $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$

Para produzir o complexo de manganês III dibenzotetraaza[14]anuleno $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ foi necessária a síntese prévia do complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{ACAC})\text{NCS}]$. Esta síntese foi realizada através da adaptação das metodologias propostas por Charles^[31], Marianelli^[32] e Dabrowiak^[30]. Inicialmente, foi sintetizado o acetilacetonato de Mn^{III} a partir de sal de Mn^{II} , como ilustrado na Figura 31. Neste processo, o acetilacetonato de Mn^{II} é oxidado ao complexo de Mn^{III} pela reação com KMnO_4 . O produto de reação foi

purificado e utilizado para a síntese do $[\text{Mn}(\text{ACAC})_2\text{NCS}]$, como descrito por Marianelli^[32].

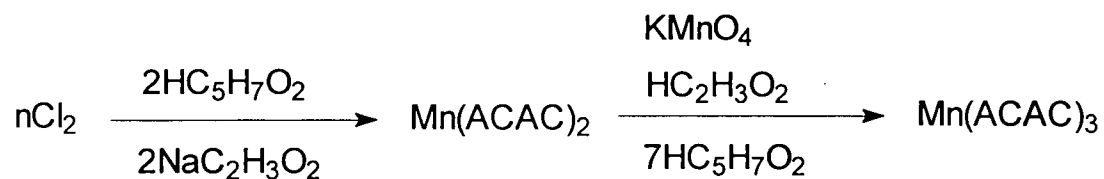


Figura 31: Esquema da rota de síntese para a produção do $\text{Mn}(\text{ACAC})_3$.

O produto $[\text{Mn}(\text{ACAC})_3]$, de coloração negra, foi obtido com rendimento de aproximadamente 80%. Antes de ser utilizado na síntese subsequente, o composto foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A tentativa de atribuições das bandas estão apresentadas na Tabela 3.

O espectro de infravermelho obtido para os compostos $\text{Mn}(\text{ACAC})_3$ foi semelhante ao esperado e descrito na literatura por Nakamoto^[40], sugerindo que a formação do composto ocorreu com sucesso.

Tabela 3: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do [Mn(ACAC)₃].

[Mn(ACAC)₃] ^[40]			
Frequência (cm⁻¹)	Ligação	Vibração	Intensidade
3050	C-H (metila)	Estiramento	Fraca
1593 1568	C...C + C...O (combinação)	Estiramento	Forte
1510	C...O + C...C (combinação)	Estiramento	Forte
1386 1350	C-H (metila)	Deformação	Forte
1255	C-CH ₃ + C...C	Estiramento	Forte
1190	C-H + C-CH ₃	Deformação Estiramento	Fraca
1018	CH ₃	ρ_r	Média
923	C...C + C...O	Estiramento	Média
777	C-H	π	Média
669	C-CH ₃ + deformação do anel + Mn-O	Estiramento Estiramento	Fraca
570	deformação do anel + Mn-O	Estiramento	Fraca
461	Mn-O + C-CH ₃	Estiramento Estiramento	Fraca

Legenda; ρ_r = "rocking", π = "out of plane bending".

A síntese do composto [Mn(ACAC)₂NCS] foi realizada pelo tratamento do Mn(ACAC)₃, previamente obtido, com H₂SO₄ concentrado por apenas 20 minutos. Na seqüência, foi adicionado o KSCN. O produto esperado precipitou no meio reacional na forma de um sólido não cristalino verde oliva, do qual foi retirado e purificado por recristalização em metanol. O produto cristalino foi armazenado sob atmosfera de argônio, obtendo-se um rendimento de 85%. A síntese do complexo [Mn(ACAC)₂NCS] foi necessária, pois este ligante estabiliza Mn no estado de oxidação +3, uma vez que a maioria dos sais de manganês são encontrados no estado +2. O uso do íon metálico no estado de oxidação +3 foi necessário devido ao menor raio iônico, o que favorece sua interação com os nitrogênio do anel tetraaza. A conversão de Mn(ACAC)₃ a

[Mn(ACAC)₂NCS] foi necessária devido à maior labilidade dos ligantes acetil-acetonatos (ACAC) na presença do ligante isotiocianato (NCS⁻) neste último complexo. Esta maior labilidade pode facilitar a inserção deste íon no ligante livre H₂TMTAA.

O sólido obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A tentativa de atribuição das bandas estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do [Mn(ACAC)₂NCS].

[Mn(ACAC)₂NCS] ^[32, 40]			
Frequência (cm⁻¹)	Ligação	Vibração	Intensidade
3100 3000	C-H (metila)	Estiramento	Fraca
2073	C≡N	Estiramento	Forte
1535	C...C + C...O (combinação)	Estiramento	Forte
1421	C...O + C...C (combinação)	Estiramento	Média
1342	C-H (metila)	Deformação	Forte
1284	C-CH ₃ + C...C	Estiramento	Média
1032	CH ₃	ρ _r	Média
949	C...C + C...O	Estiramento	Média
798	C-H ou C-S	π estiramento	Média
686	C-CH ₃ + derfomação do anel + Mn-O	Estiramento	Fraca
630	deformação do anel + Mn-O	Estitamento	Fraca
489	Mn-O + C-CH ₃	Estiramento Estiramento	Forte
432	NCS	Deformação	Fraca

Legenda; ρ_r = "rocking", π = " out of plane bending".

A análise de IR para o composto $[\text{Mn}(\text{ACAC})_2\text{SCN}]$ apresentou as bandas características do complexo, como descrito na literatura^[32] (2080, 1525, 1421, 1340, 1286, 1033, 950, 798, 687, 488, 429cm^{-1}). Estas evidências sugerem a formação do composto esperado.

Após a síntese do composto $[\text{Mn}(\text{ACAC})_2\text{NCS}]$ foi então efetuada a síntese do complexo $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ pela metalação do ligante livre, como ilustrado na Figura 32.

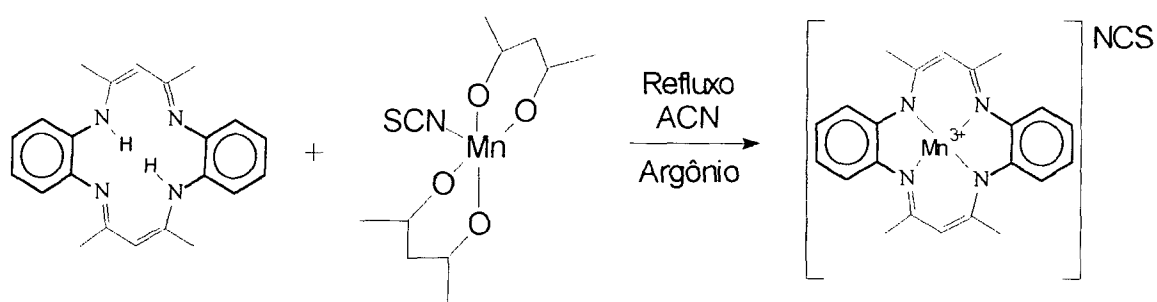


Figura 32: Esquema da rota de síntese do complexo de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$.

Observou-se, após a reação de metalação e lento resfriamento do meio reacional, a precipitação de grande quantidade de cristais de cor verde escura. Tais cristais foram coletados por filtração seguido da lavagem com acetonitrila gelada. O produto foi obtido com rendimento de aproximadamente 65% e armazenado sob atmosfera de argônio. Esta medida foi necessária, visto que, como já relatado por Dabrowiak^[30], o composto de Mn^{III} sofre lenta degradação na presença de atmosfera de oxigênio.

3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis

O espectro do composto (Figura 33) apresenta-se semelhante ao do NiTMTAA . As bandas na região de menor energia (462, 604 nm) são atribuídas

às transições de transferências de cargas, e as bandas na região de maior energia (230, 274 e 358 nm) às transições internas do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$).

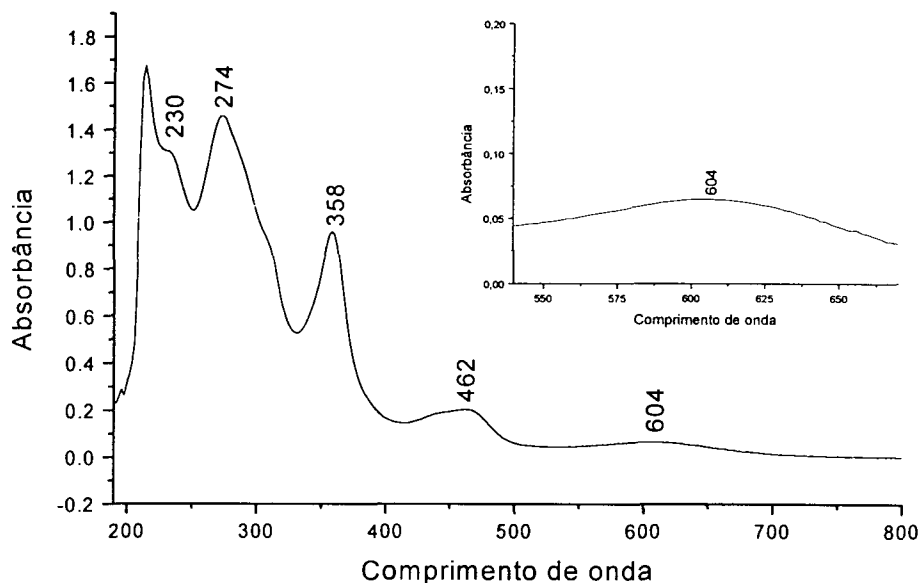


Figura 33: Espectro de absorção na região do UV-Vis de solução do composto [Mn(TMTAA)NCS] em diclorometano.

No espectro do [Mn(TMTAA)NCS] observa-se uma banda larga na região de 604 nm. Cálculos teóricos recentes (utilizando a técnica INDO/S de Zerner)^[39] realizados em nosso grupo indicaram que esta banda é resultado da sobreposição de 3 bandas de transferência de carga. Duas delas do tipo Ligante \rightarrow Metal (649, 611 nm) e uma delas Metal \rightarrow Ligante (557 nm), sendo a banda de maior intensidade na região de 611 nm ($34000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). A presença de uma banda na região de 462 nm, atribuída a transferência de carga Metal \rightarrow Ligante, sugere que todo elétron transferido de um orbital característico do ligante para um orbital do metal, fenômeno este induzido pela luz, retorna para orbitais característicos do ligante^[39]. Outra banda intensa, situada na região de 358 nm ($2400 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), foi caracterizada como

referente à transição interna do ligante do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ^[30]. Observa-se ainda no espectro um alargamento da banda na região de 274 nm. Tal alargamento foi atribuído à sobreposição com uma banda presente em 332 nm atribuída à transições $\text{SCN} \rightarrow 3d$ do metal. Tal atribuição foi feita também baseado em cálculos teóricos efetuados com o sistema ^[39].

3.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro vibracional na região do infravermelho do composto $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ mostrou as bandas características dos compostos dibenzotetraza[14]anulenos, o que caracteriza a formação do composto. O espectro ilustrado na Figura 34 foi realizado a partir da amostra cristalina do complexo macerada em KBr.

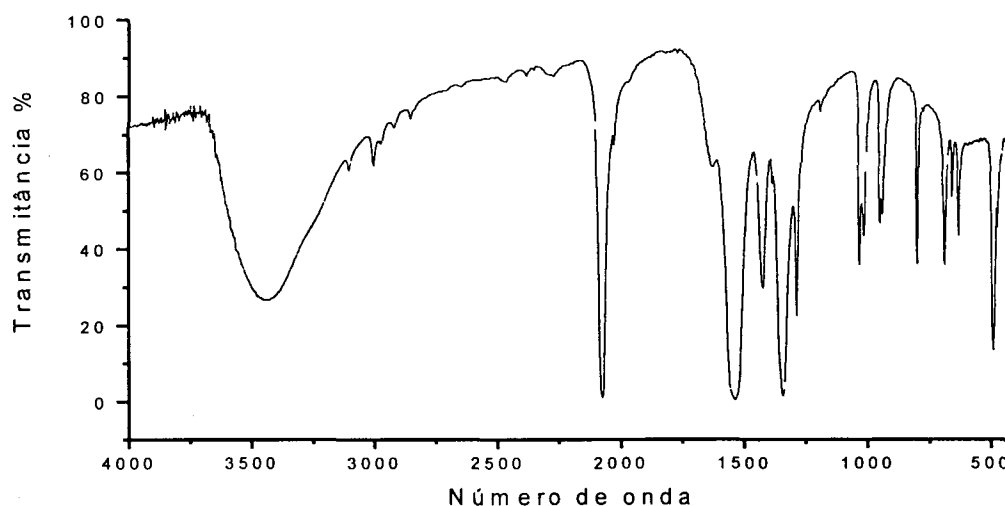


Figura 34: Espectro vibracional do $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$, em KBr.

Bandas típicas referentes aos complexos tetrazas^[30, 32 e 40], foram observadas no espectro da Figura 34, como por exemplo, a banda na região de

1531 cm^{-1} indicativa de estiramento das ligações C = C no anel benzênico. O espectro apresentou também a banda na região de 432 cm^{-1} , característica da deformação angular do grupo tiocianato (NCS). As tentativas de atribuições para as bandas observadas no espectro estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Atribuição das principais bandas do espectro de infravermelho do [Mn(TMTAA)NCS]

[Mn(TMTAA)NCS] ^[30, 32 e 40]			
Frequência (cm^{-1})	Ligação	Vibração	Intensidade
2054 (2060) 2036	C≡N	estiramento	Forte
1531 (1525)	C=C (benzeno)	estiramento	Forte
1460	=C-C	deformação	Média
1383	=C-H	deformação	Forte
1279 (1286)	C-N (benzeno)	estiramento	Média
1194 (1195)	C-H (benzeno)	deformação no plano substituição 1-2	Média
1032 (1025)			Média
752 (750)	C=C (conjugado)	deformação	Média
432 (429)	NCS	deformação	Fraca

Legenda: Valores entre parênteses são referentes aos dados da literatura ^[30, 32 e 40].

3. 3. 3 CARACTERIZAÇÃO DO [Mn(TMTAA)NCS] POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

O espectro de RPE do composto [Mn(TMTAA)NCS] não apresentou nenhum sinal, como esperado, visto ser o íon Mn^{III} silencioso a esta técnica.

O complexo de manganês apresenta o íon metálico Mn^{III} , com a configuração eletrônica $3d^4$ e spin nuclear (I) igual a $5/2$. Para íons metálicos com configuração eletrônica d^4 poucos espectros de RPE são observados, pois o desdobramento de campo zero em níveis ± 2 , ± 1 e 0 leva a quatro transições quando o desdobramento de campo zero é pequeno e nenhuma quando o desdobramento de campo zero é grande, Figura 35. As distorções Jahn-Teller

aumentam o desdobramento de campo zero, impossibilitando observar sinal no espectro de RPE, pois para que haja transição as regras de seleção $\Delta m_s = 1$ e $\Delta m_l = 0$ devem ser respeitadas, sendo isto observado no composto de Mn^{III} o qual apresenta estrutura altamente distorcida^[43]. Não sendo constatado para o $[Mn(TMAA)NCS]$, sinal referente a um possível envelhecimento do complexo, como foi ilustrado para o $Ni(TMTAA)$ na Figura 25.

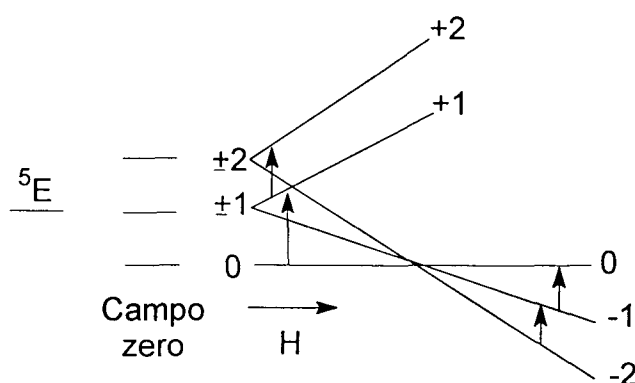


Figura 35: Esquema do desdobramento de campo zero para configurações d^4 .

3.4 REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DOS TETRAMETIL DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENOS EM ZEÓLITA DO TIPO NaY

Neste trabalho de mestrado foi realizado o estudo da imobilização de compostos do tipo dibenzotetraaza[14]anulenos em zeólita do tipo NaY (Figura 13). Como já descrito no item 1.6.1, existem basicamente três métodos de preparar metalo-compostos dentro da cavidade de uma zeólita. Dentre os métodos descritos, o trabalho aqui discutido utilizou-se de dois: o método da síntese template e o método do ligante flexível. Para ambos os métodos, a zeólita foi previamente metalada, como descrito no item 2.5, com os íons metálicos de interesse (Ni^{II} e Cu^{II}).

3. 4. 1 PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO PELO MÉTODO TEMPLATE

Neste método, o objetivo é realizar a síntese template do metalocômplexo dentro da cavidade da zeólita. Esta síntese parte do princípio de que os reagentes formadores do ligante macrocíclico serão difundidos para o interior dos poros da zeólita, onde realizarão a síntese template ao redor do íon metálico. Esta técnica, denominada barco-na-garrafa, envolve grandes dificuldades, uma vez que a síntese pode ocorrer não apenas no interior do poro da zeólita mas também na sua superfície. Através de lavagem do sólido obtido em extrator soxhlet, em diferentes solventes, espera-se obter o produto apenas no interior da cavidade zeolítica. Para a síntese, a metodologia proposta por Goedken^[6] foi adotada. A reação foi dividida em duas etapas, numa primeira etapa, promoveu-se a reação entre os íons de níquel imobilizados na zeólita e a *o*-fenilenodiamina, e numa segunda etapa foi adicionado ao meio reacional a dicetona (Figura 36).

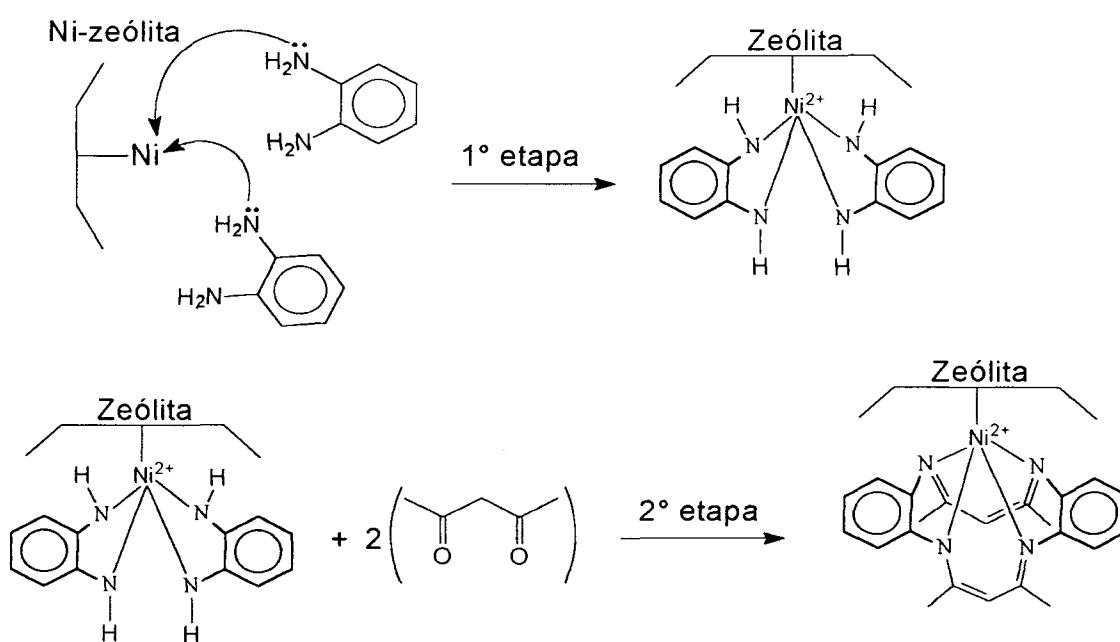


Figura 36: Proposta de esquema de síntese template no interior dos poros da zeólita.

As principais alterações feitas em relação à metodologia de síntese template em solução homogênea, foram no tempo de reação para a primeira etapa e na relação em quantidade de matéria do reagentes. Estas atitudes foram tomadas no sentido de facilitar o acesso dos reagentes ao íon metálico, visto que nesta síntese a mobilidade do íon metálico no meio reacional é mínima e o impedimento estérico causado pela estrutura zeolítica é grande. Com este objetivo, a proporção da quantidade de matéria entre o metal e os reagentes passou de 1:2 (em solução) para 1:10 (no meio heterogêneo), onde esperava-se que a probabilidade de encontro entre o íon metálico e os reagentes aumentasse. Além disso, o tempo de reação da 1ª etapa foi prolongado para 3 horas. No entanto, o tempo de refluxo na 2ª etapa foi mantido em 20 horas, para minimizar a produção de subprodutos e obtenção dos produtos NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo.

O sólido bege obtido (sendo que a cor inicial da zeólita é branca) foi separado por filtração e exaustivamente lavado em extrator soxhlet com metanol, diclorometano e acetonitrila. As soluções provenientes das lavagens foram analisadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-vis, mas não indicaram a presença do complexo em solução. Esta observação leva a concluir que, caso tenha sido formado o complexo externamente ao poro da zeólita, ele está fortemente aderido.

3.4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis

As análises de UV-Vis dos sólidos zeolíticos foram realizadas a partir da maceração do sólido em óleo nujol, visto ser eles insolúveis nos solventes adequados.

Quando porfirinas imobilizadas em zeólita foram analisadas por esta técnica, apresentaram espectros com linha base elevada e banda Soret com baixa intensidade, além de deslocamento batocrômico da banda Soret ^[44], indicando a dificuldade de análise do sólido disperso em nujol. Os compostos NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo, resultantes do processo de síntese template, foram analisados e os vários espectros obtidos não levaram a bons resultados visto que não apresentaram bandas características dos compostos esperados. Tal resultado pode ser explicado possivelmente por dois motivos: 1) uma pequena quantidade de metalocomplexo foi formada, e apesar dos valores de absorvidade molar dos tetraazaanulenos serem da ordem de $35000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, a pequena quantidade do complexo, unida à possibilidade do metalomacrocíclico encontrar-se no interior da cavidade zeolítica, impediu a sua detecção conclusiva por esta técnica; 2) o complexo não foi formado na reação template devido às dificuldades impostas pelo ambiente do sólido (Figura 37).

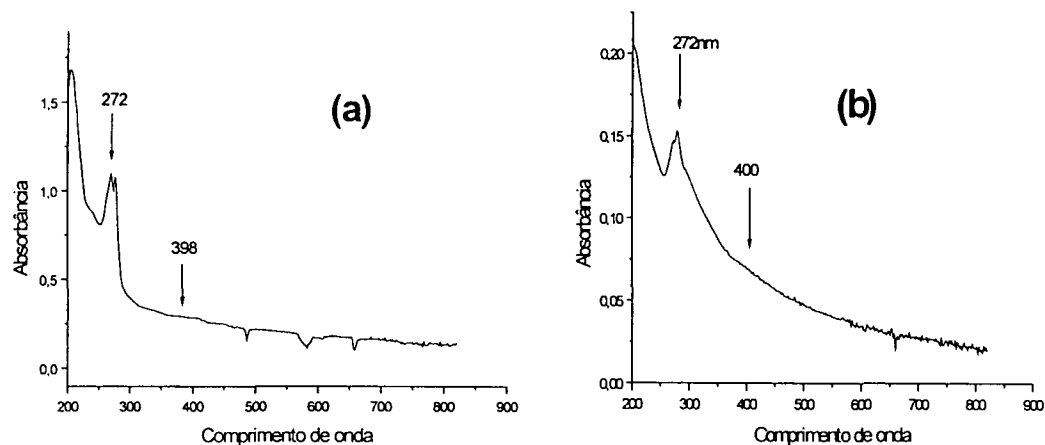


Figura 37: Espectros eletrônicos na reação do UV-Vis (emulsão do sólido zeolítico em nujol) dos compostos (a) NiTMTAA-zeo e (b) CuTMTAA-zeo.

No entanto podem ser observadas bandas intensas e características também dos reagentes de partida, na região de 272nm. Tal observação pode indicar que a síntese não foi bem sucedida, devido ao complexo NiTMTAA e CuTMTAA apresentarem bandas nas regiões de 272nm e 400nm de mesma intensidade, sugerindo a formação em maior quantidade apenas subprodutos de reação.

3. 4. 1. 2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os produtos de imobilização, obtidos através do método template, foram também analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 38). No entanto, devido à alta intensidade das bandas referentes à zeólita (Si-O), principalmente na região inferior a 1700 cm^{-1} , associada à possível baixa concentração do complexo ou outros produtos na zeólita, não foi

possível observar bandas que pudessem ser associadas ao produto esperado. A análise de referência (branco) para esta técnica foi efetuada através da análise de KBr ou zeólita pura.

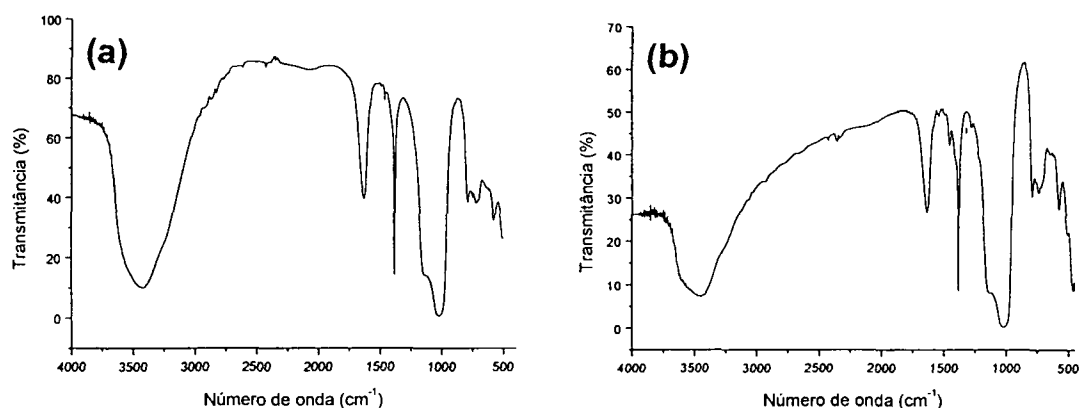


Figura 38: Espectros vibracionais para os compostos (a) NiTMTAA-zeo e (b) CuTMTAA-zeo.

Na Figura 38 estão ilustrados os melhores espectros obtidos. Embora exista a presença de uma banda intensa e estreita na região de 1394 cm^{-1} , esta pode ser atribuída à presença de impurezas, uma vez que não está presente nos espectros já registrados (Figura 24) para os complexos dibenzotetrazas.

3.4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A zeólita metalada com níquel e o sólido NiTMTAA-zeo foram silenciosos à técnica de RPE. Tal resultado já era esperado visto tratar-se de um sistema de Ni^{II} .

A análise de RPE da zeólita contendo apenas íons Cu^{II} apresentou um sinal com $g_{\text{iso}} = 2,178$ referente ao íon Cu^{II} . Tal sinal apresentou largura de

linha igual a 149G ($A_{\text{iso}} = 149 \text{ G}$) que pode ser atribuída a interações Cu-Cu (Figura 39)^[44].

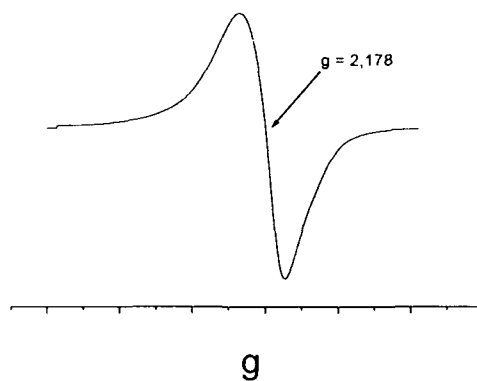


Figura 39: Espectro de RPE da zeólita NaY obtida após a substituição com íons de Cu^{II} (5,22%).

Para a amostra de CuTMTAA-zeo (Figura 40) observou – se um desdobramento do sinal do cobre em componentes paralelo e perpendicular, indicando uma interação diferenciada entre os eixos XY e Z do composto de cobre formado após reação template, e o campo magnético aplicado.

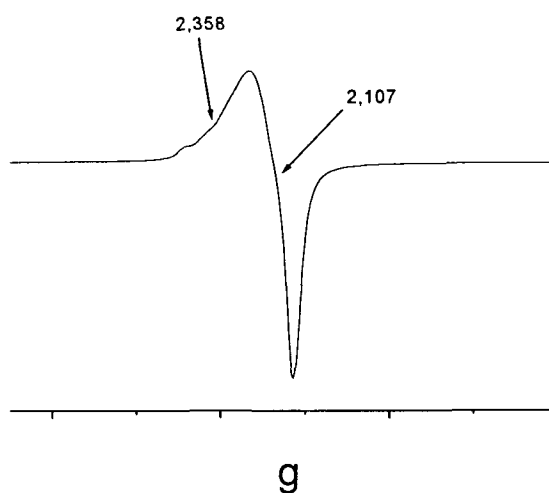


Figura 40: espectro de RPE do produto da síntese CuTMTAA-zeo.

Os sinais apresentam valores de $g_{||} = 2,358$ e $A_{||} = 120\text{G}$ e $g_{\perp} = 2,107$ e $A_{\perp} = 147\text{G}$, sugerindo a formação de um novo composto de cobre na zeólita. O espectro do CuTMTAA puro em solução possui valores menores de $g_{||}$. O espectro de RPE do complexo CuTMTAA em solução (sintetizado por Geraldo R. Friedermann) apresentou os sinais de $g_{||} = 2,10$ e $A_{||} = 94\text{G}$.

Nonomura e colaboradores^[44] mostraram que existe uma relação entre os valores de $A_{||}$ e $g_{||}$ e o grau de distorção apresentados por compostos de Cu^{II} . Altos valores de $g_{||}$ e baixos valores de $A_{||}$ são observados para compostos de Cu^{II} mais distorcidos. Esta relação não foi constatada neste sólido, mesmo o tamanho do poro da zeólita ser suficiente para impor restrições a estrutura do composto, como sugerido pelo esquema apresentado na Figura 36. Isto sugere a não formação do complexo, e sim a coordenação apenas dos reagentes ao cobre.

Observa-se também na literatura^[45], que valores baixos de $A_{||}$ (157 – 174G) podem indicar interação de Cu^{II} em complexos com campo ligante fraco (grupos ligantes com oxigênio como átomos doadores por exemplo). Isto não foi observado para o composto CuTMTAA em solução, o qual possui valores, ainda mais baixos de $A_{||}$, mesmo estando ligado a 4 átomos de nitrogênio (campo ligante forte). A mesma característica é observada para o composto em zeólita, o qual apresenta $A_{||} = 120\text{ G}$. Este aumento no valor de $A_{||}$ em relação ao composto em solução sugere que, tendo ocorrido a formação do composto de CuTMTAA no interior da zeólita, ele está fortemente distorcido. No entanto, como este processo de síntese template pode gerar muitos subprodutos, o espectro de RPE obtido pode ser atribuído também à formação de um subproduto resultante da coordenação dos reagentes com o íon cobre.

3.4.1.4 ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR ABSORÇÃO ATÔMICA

A porcentagem de níquel obtido para o composto NiTMTAA-zeo (2,64%) foi inferior à porcentagem obtida na zeólita inicial após ser metalada com níquel e utilizada nos processo de síntese (7,92%). Esta diferença de porcentagem pode ser atribuída ao intenso lixiviamento do íon que ocorre no processo de síntese do metalocomplexo.

Tal resultado permite fazer algumas considerações: se toda a quantidade de íons Ni^{II} presentes no sólido NiTMTAA-zeo estiver envolvida na complexação de ligante, é esperada a formação máxima de 18% de NiTMTAA na zeólita. A baixa intensidade das bandas de UV-vis discutida anteriormente não permite concluir que 18% de NiTMTAA foram formados na cavidade da zeólita. Portanto, pode-se concluir que boa parte dos íons Ni^{II} restantes na zeólita não estão complexados ao ligante macrocíclico desejado. Além disso, se houvesse 18% de complexo no sólido de zeólita a quantidade de Carbono esperada para o sólido seria de 11,85%. A análise de carbono do material NiTMTAA-zeo resultou em 2% de carbono. Estes resultados podem levar a concluir que boa parte do Ni^{II} restante na zeólita não está envolvido na complexação com o ligante TMTAA.

No caso da CuTMTAA-zeo, as análises de carbono (11,07%) e análise de absorção atômica de Cu (2,06%) indicaram a possibilidade da formação de 13% de CuTMTAA na zeólita. No entanto, se houvesse esta quantidade de complexo na zeólita seriam observadas as bandas referentes ao produto CuTMTAA no espectro de UV-vis. Tal afirmação está embasada nos resultados obtidos a partir da análise espectrofotométrica de uma mistura mecânica do

sólido do complexo puro e a zeólita NaY (na proporção de 2% m/m). No espectro registrado em óleo nujol foram observadas as bandas típicas do complexo.

3.4.1.5 ANÁLISE DOS COMPOSTOS NiTMTAA-zeo e CuTMTAA-zeo POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A síntese de metalocomplexos pelo método template parte do princípio de que os reagentes formadores do ligante macrocíclico serão difundidos para o interior dos poros da zeólita. Além do complexo formado no interior do poro da zeólita, tal metodologia pode levar à formação de produtos aderidos na superfície, bem como de um grande número subprodutos polimerizados sobre os grãos zeolíticos^[46]. A Figura 41 ilustra uma microscopia esperada quando grande quantidade de material polimerizado é formado e recobre o grão da zeólita. Para estudar a morfologia do sólido obtido na síntese dos metalocomplexos, os sólidos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (Figura 42).

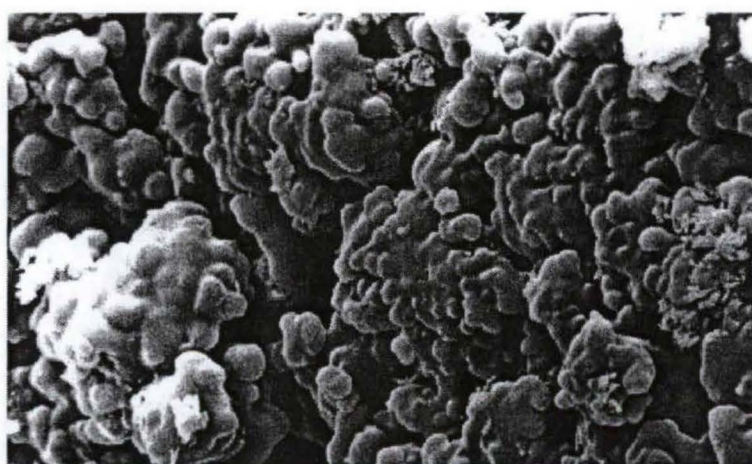


Figura 41: Exemplo de micrografia de sólido zeolítico contendo material polimerizado na superfície do grão, ampliação de 1250 vezes. Sólido obtido na síntese de FeTPP em zeólita NaY ^[46].

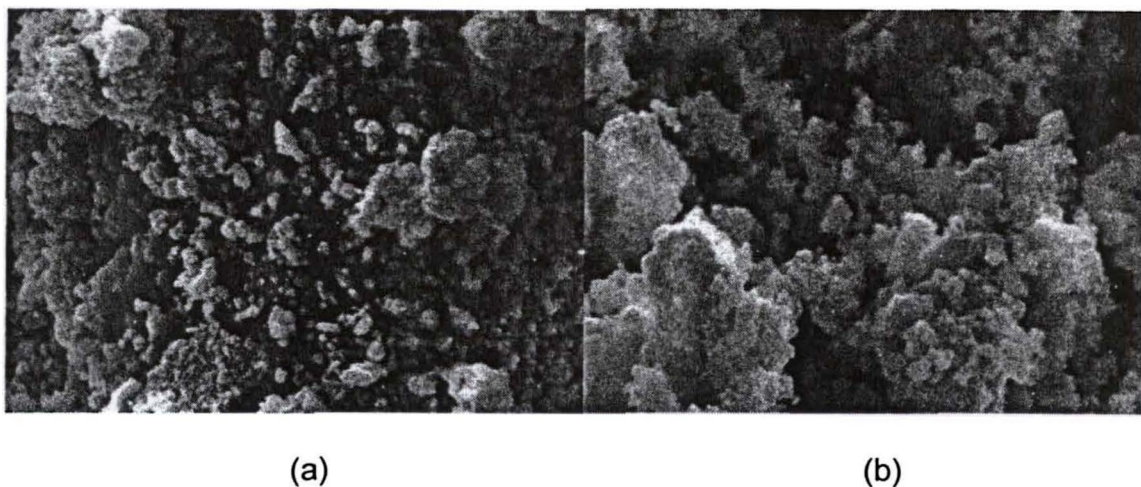


Figura 42: Micrografias dos sólidos obtidos nas sínteses template dos compostos de (a) NiTMTAA e (b) CuTMTAA na presença de zeólita, ampliação de 1300 vezes.

Pode-se observar nas micrografias obtidas que os grãos de zeólita apresentam superfície limpa sem a formação de material polimerizado. A formação de subprodutos deste tipo é indesejável para propósitos catalíticos, visto que, pode bloquear o livre trânsito de reagentes e produtos sobre a superfície catalítica. O resultado desta análise indicou que a síntese template não produziu muitos subprodutos aderidos à superfície, provavelmente o alto teor de carbono indicado pela microanálise, seja causado pela formação de polímeros no interior dos poros da zeólita, o que dificultaria também a formação do complexo.

3. 4. 2 PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO PELO MÉTODO DO LIGANTE FLEXÍVEL

Devido aos resultados pouco conclusivos obtidos com a tentativa de síntese do metalomacrocíclico na cavidade zeolítica pelo método template, o método de difusão do ligante flexível foi adotado.

Este método é considerado mais limpo pois garante que a matéria orgânica imobilizada na zeólita estará na forma do macrocíclico dibenzotetraaza[14]anuleno, o que não foi possível com o método template, pois o mecanismo de síntese template produz grande quantidade de subprodutos, como por exemplo, sais de benzodiazepina. Foram utilizadas condições de reação para garantir que o ligante H₂TMTAA se difundisse pelo poro da zeólita sem sofrer degradação durante o processo de imobilização.

Sendo o ligante H₂TMTAA solúvel em tolueno, foi utilizado este solvente nesta reação e não o etanol utilizado na síntese template (visto que os reagentes o – fenilenodiamina e dicetona são mais solúveis em etanol). Esta modificação levou a uma maior temperatura de refluxo durante a síntese, aumentando a energia do meio reacional.

A principal dificuldade encontrada neste método de obtenção de metalocomplexos no interior do poro da zeólita é a necessidade do macrocíclico se difundir para dentro da zeólita para poder interagir com o íon metálico (Figura 43). Tal etapa pode ser difícil devido ao impedimento estérico imposto pela estrutura zeolítica ou mesmo pela rigidez apresentada por alguns ligantes. No entanto, no caso do ligante H₂TMTAA esta segunda dificuldade não é problema visto que a estrutura do anel macrocíclico do tipo tetrametil dibenzotetraaza[14]anuleno é muito flexível e já é distorcida, o que pode

favorecer a formação de outras conformações espaciais, e difundir-se para o interior do poro zeolítico para a complexação ao íon metálico.

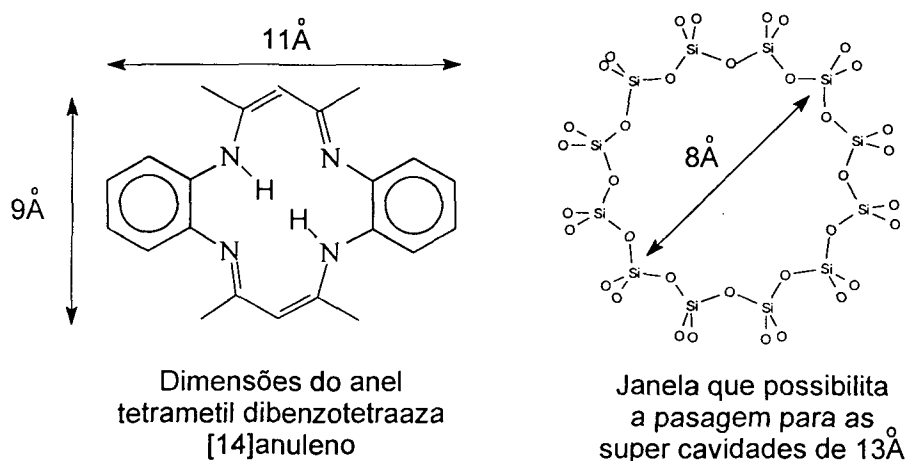


Figura 43: Ilustração do processo de difusão do ligante dibenzotetraaza pelo poro da zeólita NaY, as distâncias representadas foram obtidas através de dados cristalográficos do complexo [Mn(TMTAA)NCS] .

Diferentemente do método template, neste método foi observado, ao final da reação de imobilização, excesso de ligante livre no meio reacional. Além disso, os sólidos NiTTL-zeo e CuTTL-zeo, após exaustivamente lavados em extrator soxhlet, também liberaram uma pequena quantidade de ligante livre nas soluções de lavagem. Todos os extratos, bem como o meio reacional, foram quantitativamente analisados por espectroscopia no UV-vis, na tentativa de avaliar a quantidade de ligante livre que ficou retida no sólido zeolítico.

No caso do sólido NiTTL-zeo só foi observado na solução de reação a presença de ligante livre. No entanto, para o sólido CuTTL-zeo, foi observado também a presença de pequena quantidade de CuTMTAA.

A observação da presença de ligante livre e metalado no meio reacional após a reação, sugere que o ligante é resistente às condições de síntese

adotadas no método do ligante flexível e que pouco ou nenhum subproduto pode ser esperado neste método.

3. 4. 2. 1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e CuTTL-zeo POR ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-Vis

Como na análise dos produtos do processo template, os sólidos NiTTL-zeo e CuTTL-zeo foram analisados por UV-Vis a partir da maceração do sólido em óleo nujol. A análise do NiTTL-zeo, obtidos pelo método do ligante flexível, apresentou resultado satisfatório. O comportamento do espectro é semelhante aos resultados obtidos com porfirinas imobilizadas em zeólita, onde observou-se espectro com linha base elevada e banda Soret deslocada (deslocamento batocrômico) e com baixa intensidade ^[44]. Para os compostos aqui analisados (Figura 44) foi detectada uma banda de baixa intensidade a 406 nm.

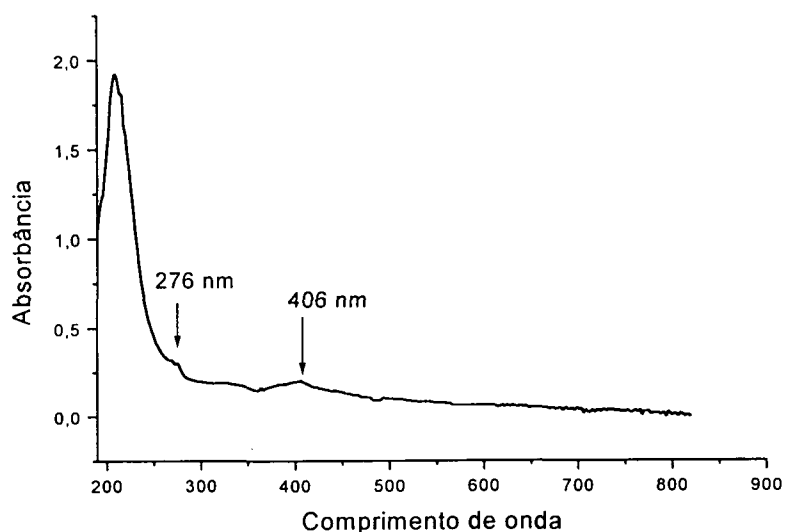


Figura 44: Espectro eletrônico na região do UV-Vis (emulsão do sólido zeolítico em nujol) dos compostos NiTTL-zeo.

Esta banda, na região de 400nm, é semelhante à banda presente no espectro do complexo em solução^[6] e referente à transferência de carga interna do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$). A baixa intensidade desta banda pode ser justificada pela baixa concentração de complexo formado e também pela localização do complexo dentro da cavidade zeolítica, o que dificultaria a caracterização do complexo por esta técnica. Outra característica importante deste espectro está no deslocamento batocrômico da banda esperada em 398 nm e observada a 406 nm^[44]. Este comportamento tem sido explicado pelo abaixamento da energia dos orbitais do complexo causado pela alta distorção destes macrocíclicos imposta pela conformação espacial da cavidade zeolítica^[44]. Diferente ao observado na análise dos compostos originados pelo método template, no caso do ligante livre as bandas ilustradas a figura 44 são de mesma intensidade como ocorre no espectro do NiTMTAA em solução, determinando que esta técnica é mais eficiente que a técnica de encapsulamento template.

Os resultados obtidos na análise de UV-vis para o composto CuTTL-zeo não foram tão satisfatórios quanto para o NiTTL-zeo. Mesmo o composto apresentando coloração esverdeada como esperada para o sólido contendo CuTMTAA, o espectro de UV-vis não apresentou as bandas do complexo como o sólido NiTTL-zeo. Tal resultado não pode garantir que não houve formação do metalocomplexo visto que, como já discutido acima, a distorção imposta ao complexo, pela estrutura zeolítica causa a diminuição das intensidades das bandas. Este fato, unido à possível baixa concentração do complexo na zeólita, poderiam levar a não observância das bandas típicas do complexo no sólido CuTTL-zeo.

3. 4. 2. 2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e CuTTL-zeo POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Como os espectros provenientes da análise do NiTTL-zeo e CuTTL-zeo são semelhantes aos obtidos para os produtos de imobilização do método *template* (Figura 38). Não há motivo para estes serem discutidos novamente nesta sessão.

3. 4. 2. 3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e CuTTL-zeo POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

De forma semelhante ao sólido NiTMTAA-zeo obtido pelo método *template* ou Ni-zeo, a NiTTL-zeo também foi silenciosa à técnica de RPE.

Na análise de RPE do composto CuTTL-zeo (Figura 45) observou-se desdobramento do sinal de Cu^{II} em componentes paralelo e perpendicular com valores de $g_{\parallel} = 2,389$ e $A_{\parallel} = 120\text{G}$ e $g_{\perp} = 2,092$ e $A_{\perp} = 77,9\text{G}$. Desdobramento este que não foi observado na análise do sólido Cu-zeo, no ilustrado na Figura 39.

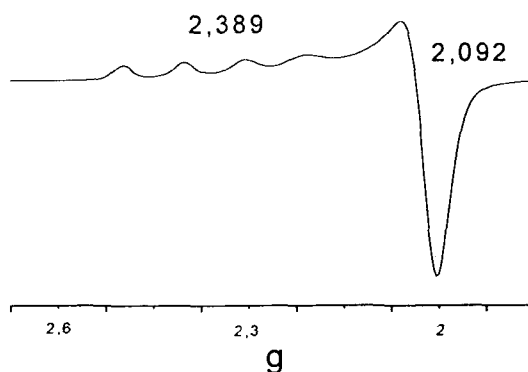


Figura 45: Espectro de RPE do composto CuTTL-zeo sólido a 77K.

Não foram observadas linhas de interações super-hiperfinas que pudessem indicar a interação do spin nuclear do N com o elétron desemparelhado do Cu, fato que levaria a concluir que existe um complexo de Cu^{II} coordenado aos nitrogênio do ligante macrocíclico. No entanto, a distorção do metalocomplexo no interior da cavidade poderiam também dificultar a interação N – Cu e o espectro de RPE não apresentaria as estruturas super-hiperfinas esperadas.

O espectro de RPE do complexo CuTMTAA em solução apresenta sinais de $g_{II} = 2,10$ e $A_{II} = 94G$. Os sinais observados para o composto CuTTL-zeo são diferentes, o que pode ser resultado das distorções que o macrocíclico pode estar sujeito dentro das cavidades da zeólita ^[44].

Diferente do resultado para o método template, a detecção do sinal de RPE aqui discutido sugere a presença do CuTMTAA na zeólita, mesmo em pequena quantidade, visto que a síntese partiu do ligante macrocíclico já formado. Sendo assim o desdobramento observado nos sinais do espectro de RPE não pode ser resultante da interação do íon de Cu^{II} com outro composto. Já no composto CUTMTAA-zeo, o espectro apresentou desdobramento diferente, o que também confirma a ineficiência do método de encapsulamento template.

3.4.2.4 ANÁLISE ELEMENTAR DOS COMPOSTOS NiTTL-zeo e CuTTL-zeo POR ABSORÇÃO ATÔMICA

Através de análise elementar dos sólidos NiTTL-zeo e CuTTL-zeo, e partindo-se da hipótese de que houve formação de complexo na cavidade

zeolítica, foi feito um cálculo para estimar as proporções dos complexos formados nas zeólitas (Tabela 6).

Tabela 6: Análise de absorção atômica e espectroscopia eletrônica para estimar a proporção de complexo formado na zeólita.

Composto	Quantidade de matéria de Ni e Cu presentes na zeólita, determinado por absorção atômica (mol)		Quantidade de matéria de H ₂ TMTAA determinado através de análise por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (mol)			Relação Metal : Ligante Aderido
	Metal antes da imobilização	Metal Depois da Imobilização	Ligante Adicionado	Ligante Livre em Solução ^a	Ligante Imobilizado ^b	
NiTTL-zeo	$6,2 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	5 : 1
CuTTL-zeo	$5,2 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	0,8 : 1

^a A análise da quantidade de ligante livre após a imobilização é a soma das quantidades de matérias resultantes no meio reacional e proveniente da extração em soxhlet, determinada por análise no UV-Vis, no caso do Cu^{II} foi observado a formação de CuTMTAA na solução, já no Ni(II) só observou-se ligante livre. ^b Ligante Imobilizado = Ligante restante na zeólita após lavagem do sólido em extrator de soxhlet.

Os resultados da Tabela 6 ilustram que o método do ligante flexível imobilizou aproximadamente 40% e 45% de ligante (H₂TMTAA) disponível para as zeólitas de Ni^{II} e Cu^{II}, respectivamente. Este resultado sugere que deve ter ocorrido a formação de metalotetraazaanulenos na cavidade da zeólita. Entretanto, importantes diferenças, também, estão dispostas na Tabela 6, quando comparamos as reações de imobilização do H₂TMTAA em zeólitas de Ni^{II} e Cu^{II}.

Baseado na quantidade de metal que permaneceu na zeólita após o processo de imobilização pode ser observado que: a) cerca de 80% de íons Cu^{II} e 2% de íons Ni^{II} foram lixiviados no processo de imobilização. Este resultado sugere que deve existir maior interação dos íons Ni^{II} pelos grupos ligantes da zeólita, quando comparado ao íon Cu^{II}.

b) Há menos quantidade de íons Cu^{II} na zeólita disponível para interação com o ligante (relação $\text{Cu} : \text{Ligante} = 1$). Nestas circunstâncias a metalação do ligante pode ter ocorrido, indicando que cada metal pode estar coordenado a 1 molécula de ligante. No entanto, isto pode não estar ocorrendo, o que é bem possível, devido ao impedimento estérico que a cavidade zeolítica apresenta à entrada do ligante e também devido a baixa disponibilidade de íons metálicos, acarretando a existência de íons metálicos livres na cavidade zeolítica e ligantes livres aprisionados.

c) Como a quantidade de íons Ni^{II} excede 5 vezes a quantidade de ligante retida na zeólita, podemos concluir que boa parte do ligante encontra-se complexado ao íons metálicos. Visto, também, que foi observado no espectro eletrônico do composto, evidências da presença do metalocomplexo no sólido zeolítico obtido (Figura 44).

É curioso observar que tanto para a zeólita de Cu^{II} quanto de Ni^{II} uma quantidade semelhante de ligante ficou retida ($\sim 1,4 \times 10^{-4}$ mol/L). Este fato reforça a idéia que deve existir uma pequena quantidade de ligante livre não metalado na zeólita de Cu^{II} , visto que se toda a quantidade de ligante presente estivesse metalada com cobre, provavelmente, um espectro eletrônico de intensidade semelhante ao observado para o sólido de zeólita com Ni^{II} após imobilização (visto serem os valores de absorvidade molar do Ni e Cu complexos semelhantes) seria observado, o que não ocorreu.

3.5 REAÇÕES DE IMOBILIZAÇÃO DOS TETRAMETIL DIBENZOTETRAAZA[14]ANULENOS EM VIDRO POROSO TIPO VYCOR

O vidro poroso tipo Vycor (PVG) é uma matriz inorgânica hospedeira adequada para metalocomplexos, uma vez que este possui um sistema de poros de tamanho adequado. Além disso, apresenta grupos silanóis disponíveis para a promoção de reações de imobilização por troca iônica. Esse tipo de material favorece a imobilização de diversos compostos carregados, podendo levar a interessantes sólidos do ponto de vista catalítico. A imobilização de compostos neutros nem sempre é possível neste tipo de sólido visto que somente interações fracas do tipo Van-der-Waals podem justificar a imobilização do metalocomplexo, sem no entanto garantir a sua permanência no interior do poro após sucessivos processos de lavagem ou mesmo nas condições drásticas utilizadas numa reação de catálise. Sendo assim, foi iniciado um estudo comparativo de tentativa de imobilização dos metalocomplexos de Ni^{II} TMTAA (neutro) e $[Mn^{III}(TMTAA)NCS]$ (que possui uma carga positiva residual visto que o ligante TMTAA é dianiônico).

O encapsulamento dos complexos ocorreu pela difusão através do poro do PVG de soluções dos compostos de Ni^{II} e Mn^{III} preparadas em DCM. Para o acompanhamento do processo de imobilização foram utilizados 2 métodos de monitoramento já descritos. Abaixo serão discutidos os resultados obtidos.

Primeiro método de monitoramento: Neste método, acompanhou-se a solução de imobilização pela técnica de UV-vis em função do tempo de reação.

As análises da solução de imobilização por espectroscopia UV-Vis, durante a reação, mostraram uma diminuição na intensidade da banda de absorção na região de 600 nm, tanto para o composto de Ni^{II} , como para o

composto de Mn^{III} (Figura 46). Tal banda foi escolhida para monitoramento da concentração visto que a banda na região de 400 nm, mais adequada ao acompanhamento da variação de concentração visto ser seu valor de ϵ muito alto, não pôde ser monitorada devido à alta concentração da solução inicial de imobilização. A diminuição na intensidade da banda observada sugere que efetivamente o complexo foi imobilizado no interior dos poros do Vycor. Foi possível também constatar, já que as concentrações das soluções de Ni^{II} e Mn^{III} eram de mesma ordem (1×10^{-3} mol/L) e o PVG de semelhante tamanho (1cmx1cm), que para o composto Mn^{III} a velocidade de imobilização foi maior, uma vez que o processo de total desaparecimento da cor na solução de imobilização durou 170 horas para o complexo de Mn^{III} e 770 horas para o complexos de Ni^{II} . Tal fato pode ser relacionado à maior facilidade de imobilização do complexo de Mn^{III} visto ter este uma carga residual positiva devido ao ligante ser dianiônico.

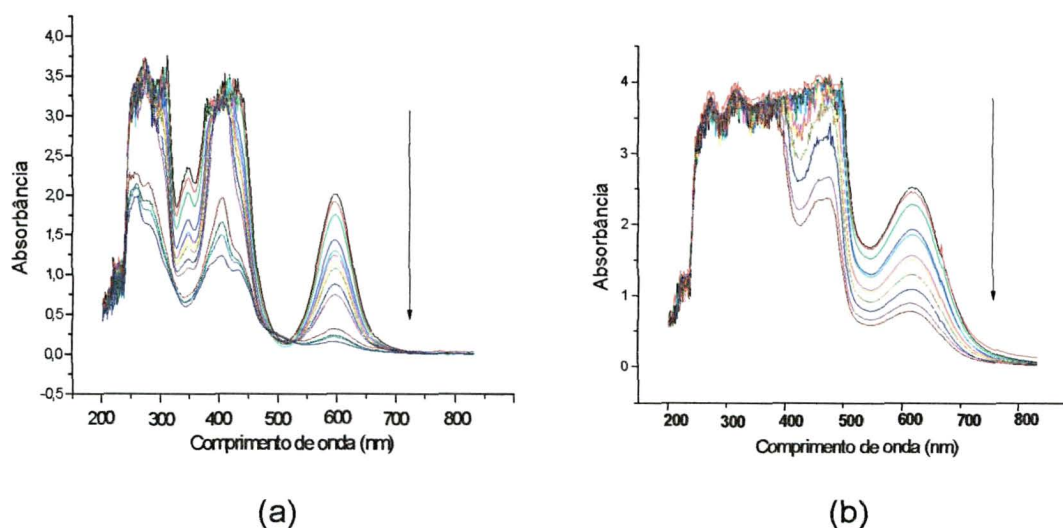


Figura 46: Acompanhamento da imobilização de a- $Ni(TMTAA)$ e b- $[MnTMTAA]NCS$ pelo registro de espectros UV-Vis sucessivos da solução de imobilização em diferentes intervalos de tempo.

Após o tempo de imobilização, tanto para o complexo de níquel, quanto para o complexo de manganês, observou-se 100% de imobilização, fato este atribuído ao descoramento total das soluções de imobilização, através de análises de UV-vis.

Na análise de RPE da placa resultante da imobilização do $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NSC}]$ observou-se um espectro de seis linhas característico de Mn^{II} (geometria octaédrica, spin alto, d^5 , $S = 5/2$), (Figura 47).

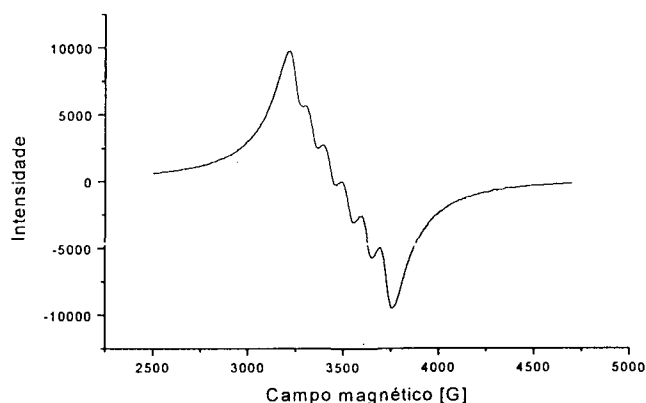


Figura 47: Espectro de RPE da placa de Vycor obtida após imobilização de $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NSC}]$.

Este resultado indica que durante o processo de imobilização ocorreu a redução do Mn^{III} para Mn^{II} . A análise da solução de imobilização do complexo de Mn por RPE não apresentou sinal de RPE, confirmando o estado de oxidação +3 para o complexo em solução.

O composto obtido pela imobilização de $\text{Ni}^{\text{II}}\text{TMTAA}$ no Vycor apresentou-se silencioso à análise de RPE. A análise da solução resultante da imobilização apresentou-se, também, silenciosa à análise de RPE.

Segundo método de monitoramento: Neste segundo método, analisou-se por espectroscopia UV-vis a placa de vidro durante a reação de imobilização em função do tempo.

Neste segundo procedimento também foi possível constatar a imobilização dos compostos em vidro Vycor. Na Figura 48 observou-se, através do monitoramento direto da placa de vidro, o aumento da intensidade das bandas características dos compostos.¹

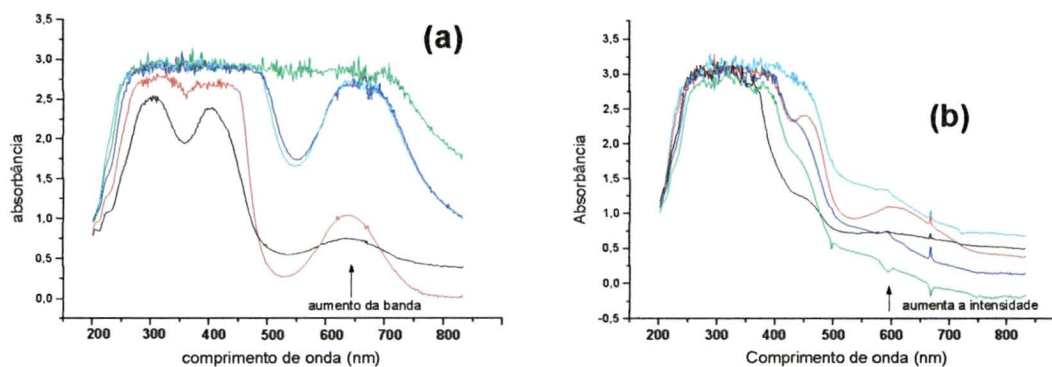


Figura 48: Espectros UV-Vis das placas de Vycor monitoradas durante diferentes intervalos de tempo das imobilizações de (a) Ni(TMTAA) e (b) [Mn(TMTAA)NCS].

Foram observadas alterações no espectro do composto de manganês imobilizado no vidro, com o passar do tempo. Diferentemente da placa do composto de Ni^{II}, os espectros da placa do composto de Mn^{III} não apresentaram intensificação das bandas referentes ao complexo. Observou-se um aumento generalizado da intensidade das bandas em todo espectro, sem

¹Para registrar tais espectros, em tempos pré-determinados a placa de vidro foi removida da solução de imobilização e levada até o espectrofotômetro, sendo que, depois de analisada, ela retornava para a solução para que o processo de intercalação continuasse

nenhuma definição de bandas. Tal comportamento sugere que uma aparente decomposição do complexo poderia estar acontecendo durante o processo de imobilização. Além disso, as placas de Vycor durante a imobilização com o complexo de Mn^{III} , mudaram da cor verde (cor típica do complexo) para a cor vermelha, diferentemente da placa resultante da imobilização do complexo de Ni^{II} , que permaneceu verde (somente foi observado a intensificação da cor verde com o passar do tempo de imobilização (Figura 49)). Tal mudança de cor também sugere a decomposição do complexo de Mn^{III} no interior do PVG.

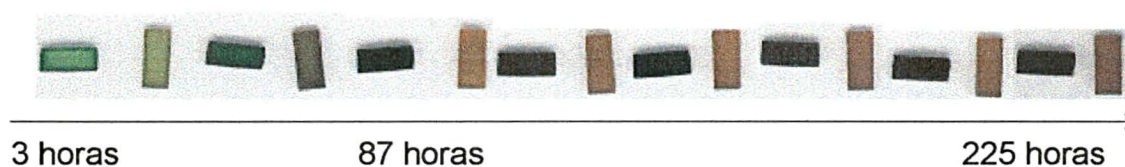


Figura 49: Fotos das placas de Vycor com $NiTMTAA$ (horizontal) e Vycor com $[Mn(TMTAA)NSC]$ (vertical) em diferentes intervalos de tempo (eixo horizontal).

Foram feitas análises de RPE das placas de vidro obtidas após esta segunda reação de imobilização. Para a placa de Vycor, imersa na solução de $NiTMTAA$, observou-se um espectro de RPE silencioso como na primeira imobilização.

A análise da placa de Vycor, que ficou imersa em $Mn^{III}TMTAA$, após a imobilização, e como observado também na 1ª reação de imobilização, apresentou também o sinal de RPE com 6 linhas referente a Mn^{II} em geometria octaédrica, spin alto, d^5 , $S = 5/2$ (Figura 50). Esta observação indica que a redução de Mn^{III} para Mn^{II} sistematicamente está ocorrendo quando o composto $[Mn(TMTAA)NCS]$ é imobilizado no Vycor.

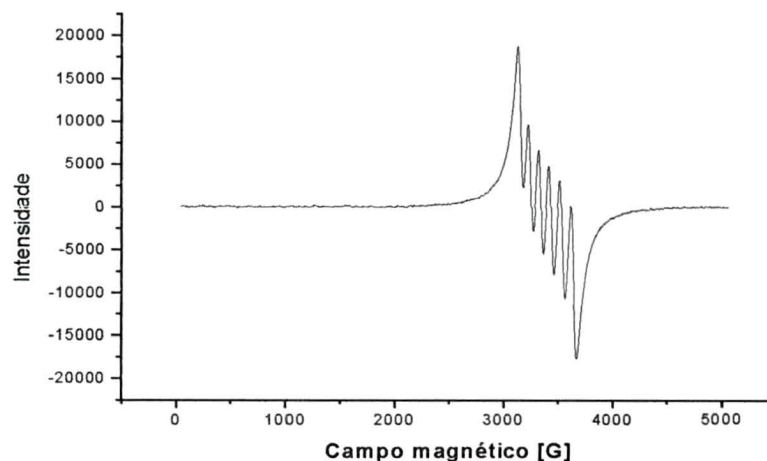


Figura 50: Espectro de RPE da placa de Vycor obtida após imobilização de $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NSC}]$.

Após a imobilização, ambas as placas foram lavadas em extrator soxhlet, para verificar a capacidade de retenção do complexo no vidro. O complexo neutro de Ni^{II} permaneceu aderido ao vidro. No entanto, o material resultante da imobilização do complexo de Mn^{III} , provavelmente um composto de Mn^{II} produto de decomposição de $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TMTAA}$, foi extraído completamente da matriz, como ilustrado na Figura 51. A solução proveniente da extração em soxhlet desta placa, quando analisada por espectroscopia eletrônica na região do UV-vis, não apresentou bandas característica do complexo $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$ e nem do ligante livre.



Figura 51: Fotos das placas de vycor com NiTMTAA (horizontal) e do vycor resultante da imobilização de $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NSC}]$ (vertical) após lavagem exaustiva em extrator soxhlet com diclorometano.

Como a análise de UV-Vis da placa de vycor obtida após imobilização do complexo de Mn III (pelo segundo método de monitoramento) foi prejudicada pelo aumento das intensidades das bandas, dificultando a definição dos máximos de absorção (Figura 48b), foi realizado um novo experimento, no qual a placa de PVG foi imersa na solução do complexo de Mn^{III} e retirada após 2 horas. Após este tempo, a placa foi então analisada pelas técnicas de UV-Vis e RPE em intervalos de tempo controlados. Cabe salientar aqui que após cada análise a placa não retornava para a solução de imobilização ficando sim armazenada em frasco seco e fechado até a próxima análise (Figura 52). Desta forma, o tempo de exposição da placa de vidro na solução de imobilização foi apenas 2 horas, o que possibilitou a observação das bandas no espectro de UV-vis.

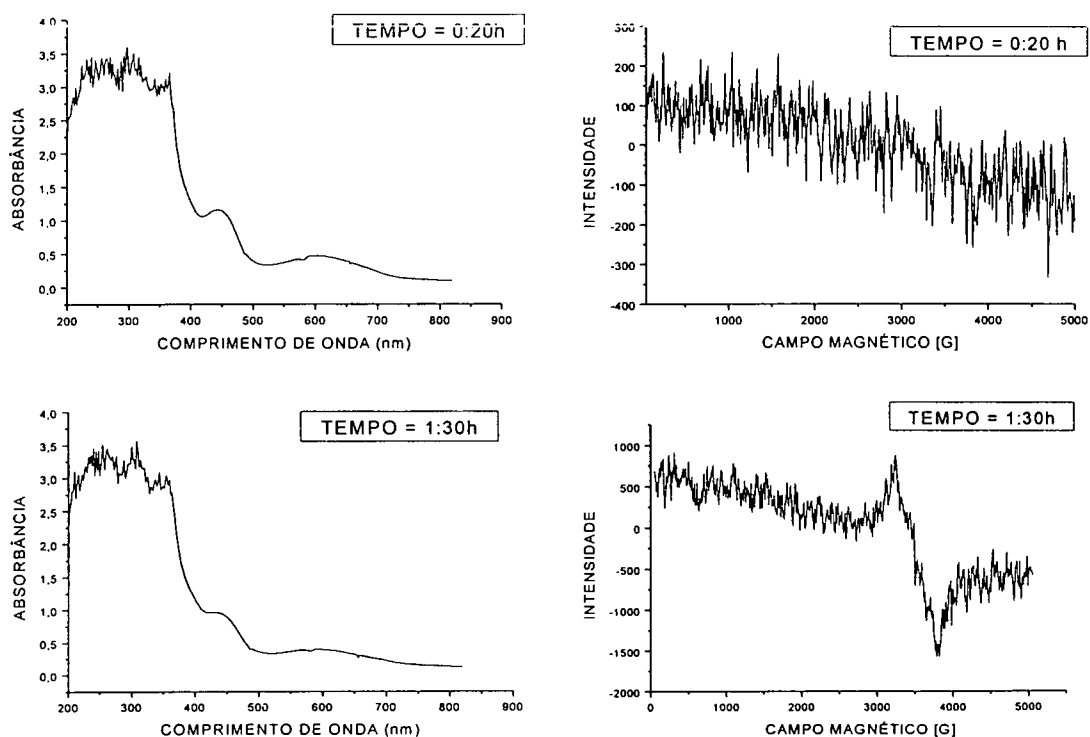


Figura 52: Espectros de UV-Vis e RPE, respectivamente, da placa de vycor que permaneceu 2h na solução de [MnTMTAA]NCS. Cada espectro refere-se a um tempo de registro após retirada da placa da solução de imobilização.

Observa-se que, após 2 horas dentro da solução de imobilização e 20 minutos fora para secar, o espectro de UV-Vis do vidro apresenta as bandas características do $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$, e mostrou-se silencioso no RPE. Após 1:30h fora da solução, as intensidades das bandas do complexo já apresentam diminuição e no espectro de RPE já se observa o aparecimento de um sinal na região de $g = 2,0$ relativo a Mn^{II} . Tal observação indica que um processo de decomposição do complexo, envolvendo a redução do íon metálico, foi iniciado mesmo o vidro estando fora da solução do complexo.

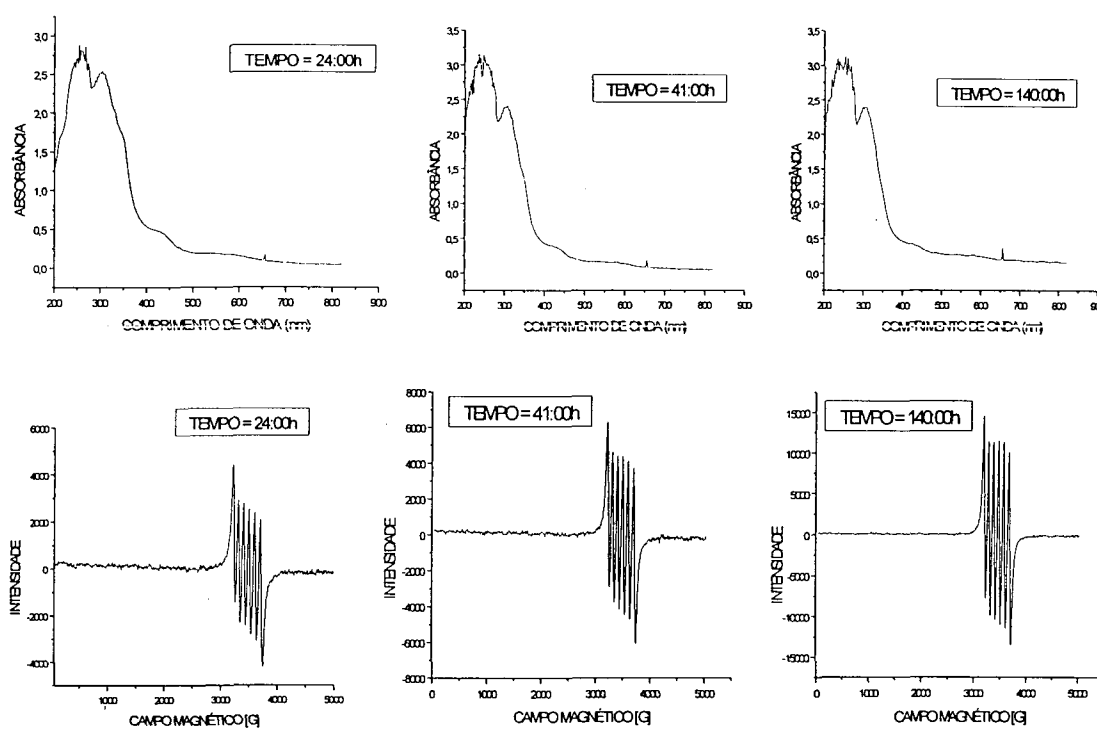


Figura 53: Espectros de UV-Vis e RPE da placa de vycor que permaneceu 2h na solução de $[\text{MnTMTAA}]\text{NCS}$. Cada espectro refere-se a um tempo de registro após retirada da placa da solução de imobilização.

Como pode ser observado na Figura 53, a intensidade das bandas típicas do complexo de Mn^{III} diminuem até desaparecer após 140 horas. Este

desaparecimento é acompanhado pela grande intensificação do sinal de Mn^{II} no espectro de RPE.

Quando as bandas de UV-Vis do complexo diminuíram até desaparecer por completo, foi observado que a placa já se encontrava vermelha (Figura 53).

O complexo de $[Mn(TMTAA)NCS]$ possui uma carga positiva que não está contrabalanceada pelo ligante dianiônico tetraazaanuleno. Sendo assim, há a necessidade de um contra-íon como o ânion tiocianato (NCS^-) na molécula. No interior dos poros do PVG, os grupos silanóis podem ligar-se axialmente ao Mn^{III} , favorecendo o deslocamento do metal para fora do anel. É conhecido na literatura que o deslocamento do íon metálico para fora do plano do anel, em porfirinas de manganês, através da interação com grupos axiais tais como o grupo $-OH$ do metanol, favoreça a redução do $Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$ [47]. De maneira similar, este processo pode estar ocorrendo no interior do vidro, pela ação dos grupos $-OH$ dos silanóis, ligados axialmente ao Mn^{III} . Tal redução do íon metálico pode desencadear a oxidação do anel, uma vez que esta é favorecida pela presença de hidrogênios ácidos^[35] no ambiente do poro, provenientes do processo de troca iônica com o metalocomposto, como proposto na Figura 54.

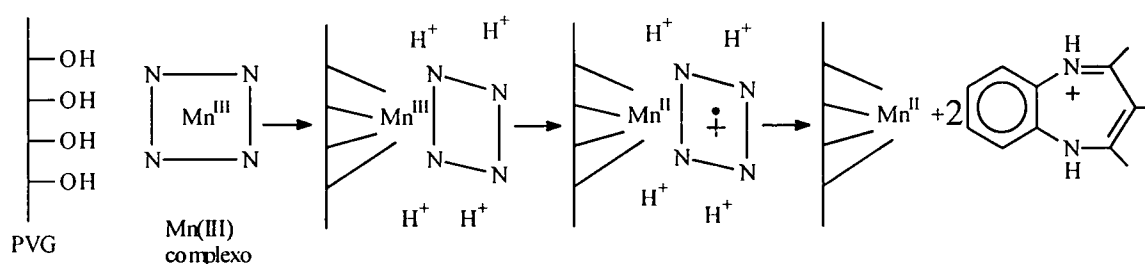


Figura 54: Proposta de degradação do $[Mn(TMTAA)NCS]$ dentro dos poros do Vycor.

Dabrowiak^[30] também observou a degradação do complexo de Mn^{III} dibenzotetraaza na presença de grupos $-OH$ (proveniente de uma base), o que levou à degradação do complexo, como observado na Figura 49. Esta degradação é acompanhada de lenta descoloração e odor característico da decomposição do ligante.

Uma vez que o composto de Ni^{II} é neutro, o íon de níquel no estado de oxidação +2 é fortemente estabilizado pelo anel, ocorrendo uma interação axial muito fraca com os grupos silanóis. Esta interação não é forte o suficiente para direcionar o íon para posições mais próximas dos grupos ligantes do vidro e catalisar algum processo de destruição do anel. Entretanto, esta interação deve ser suficientemente forte para manter o complexo encapsulado no vidro, o que fornece uma placa verde, como ilustrada na Figura 55.

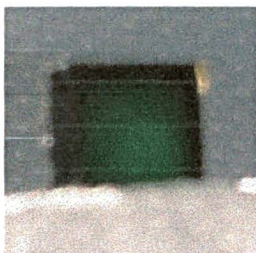


Figura 55: Foto da placa de Vycor (1 cm x 1 cm) após imobilização com NiTMTAA.

A concentração de NiTMTAA imobilizada no Vycor foi determinada através de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis, pela análise da solução antes do processo de imobilização e a mesma solução após o processo de imobilização. Com o conhecimento da absorvidade molar do complexo e das dimensões da placa de Vycor, foi possível obter o valor de 0,74 mg de NiTMTAA por 1 g de Vycor.

3.6 OBTENÇÃO DE COMPLEXOS NiTMTAA EM ALUMINA SINTETIZADA PELO PROCESSO SOL-GEL

A alumina foi obtida pela rota sol-gel não hidrolítica, como descrito no item 2.7. A reação iniciou-se pela condensação do cloreto de alumínio com éter di-isopropílico, através da quebra de ligações R–O e a formação de haletos de alquila na presença do complexo NiTMTAA. O alcóxido é, também, produzido no meio reacional a partir do $AlCl_3$ e éter di-isopropílico.

A alumina gelificada é originada da condensação não hidrolítica de haletos e alcóxidos com a liberação de haletos de alquila. Estes haletos podem ficar imobilizados no sólido no processo de precipitação do sólido.

O sólido originado pela precipitação possui coloração amarela, característica provavelmente resultante do ambiente anidro. Após exaustivas lavagens do sólido em diversos solventes, o sólido retornou à coloração verde, típica dos compostos NiTMTAA. O sólido obtido foi analisado por RPE (Figura 56).

3.6.1 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A análise de RPE do sólido obtido pela imobilização do NiTMTAA pelo processo sol-gel em alumina resultou num espectro surpreendente. O espectro apresentou três grupos de seis linhas.

Kaolinitas naturais, $Al_2(Si_2O_5(OH)_4)$, possuem defeitos paramagnéticos. Estes defeitos são elétrons ou buracos de elétrons. Existem três tipos de

buracos: dois deles são centros O^- sem interações hiperfinas, chamados centros A e A', e o terceiro tipo de centro O^- é chamado de centros B. Este último, para espectro de RPE em banda X, apresenta uma pequena modulação resultante da interação com o cátion. Esta estrutura é chamada interação super-hiperfina do Al em centros $O^- - Al_{IV}$ ou centros $Al_{IV} - O^- - Al_{IV}$ ^[48].

O espectro do centro $O^- - Al$, consiste de 3 grupos de 6 linhas centradas sobre três valores de g_{ii} (g_{xx} , g_{yy} and g_{zz}). Esta estrutura super-hiperfina é atribuída à interação do spin $S = 1/2$ com um centro contendo spin nuclear $I = 5/2$ (núcleos de Al^{27} com spin nuclear de $5/2$, abundância natural do isótopo $Al^{27} = 100\%$). Este tipo de defeito pode estar sendo produzido no material resultante do encapsulamento de tetraazaanulenos em alumina pelo processo sol-gel, como ilustrado na Figura 56.

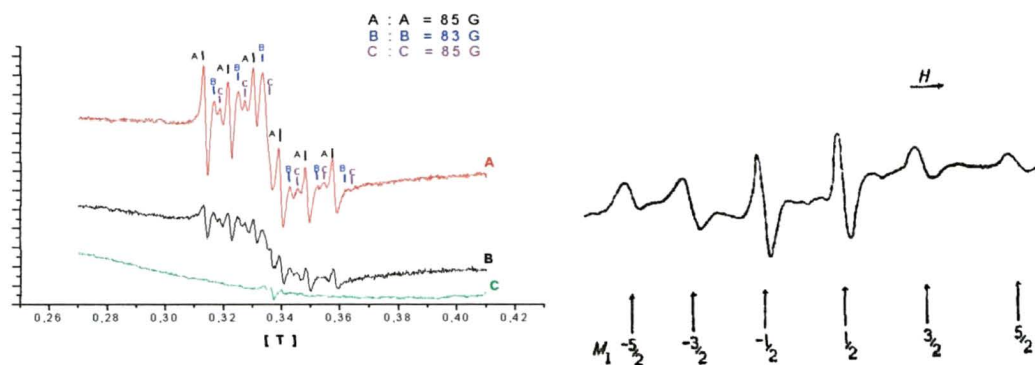


Figura 56: Espectro de RPE do composto imobilizado em alumina obtida pelo processo sol-gel. (A) sem lavar, (B) lavado e (C) matriz inorgânica. A direita foi colocado o espectro de um centro B de uma alumina ($LiAlH_4$) irradiado por raios γ , 77K^[49].

Estes espectros mostram 3 grupos de 6 linhas com $A_{xx} = 85\text{G}$, $A_{yy} = 83\text{G}$ e $A_{zz} = 85\text{G}$ para o espectro **A** e $A_{xx} = 85\text{G}$, $A_{yy} = 83\text{G}$ e $A_{zz} = 87\text{G}$ para **B**. A existência natural de centros **A**, **A'** e **B** depende da presença de átomos substituintes isomorfos apropriados^[50]. Neste caso o substituinte isomorfo apropriado pode ser o composto tetraazaanuleno de níquel, o qual colabora para a existência do centro **B**. Esta processo foi observado por Catton e Symons^[49], que mostraram no espectro de RPE, a presença do radical ânion AlH_3^- (Figura 56, direita). No espectro observa-se 6 linhas centradas sobre um g_{iso} e A_{iso} . Catton sugeriu que o sinal foi formado por irradiação de raios γ . De maneira semelhante, possivelmente o tetraazaanuleno de níquel foi responsável pela existência do centro **B**.

3. 7 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$

O papel dos complexos de manganês de ocorrência natural na fisiologia de plantas e animais é bem conhecido. Por exemplo, eles são essenciais para a formação de oxigênio em processo fotossintéticos. Porfirinas de Manganês são exaustivamente estudadas em reações modelos do citocromo P450. Utilizando-se da similaridade com as porfirinas a atividade catalítica de compostos de Mn^{III} tetraazaanulenos tem sido recentemente investigada frente a oxidação de substratos orgânicos^[20].

3. 7. 1 OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO

Foram realizados testes catalíticos com o $[\text{Mn}(\text{TMTAA})\text{NCS}]$, na reação de oxidação de cicloexano, por oxidantes tais como lodosobenzeno (PhIO) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a formação dos cicloexanol e cicloexanona

(Figura 17). Na tentativa de encontrar a melhor condição catalítica para este complexo frente ao substrato, visando melhores rendimentos, foram variadas as proporções (mol:mol) de doador de oxigênio e substrato em relação ao catalisador, como 1:100:4500, 1:20:4500, 1:18:400, 1:7:400. (catalisador : doador de oxigênio :substrato).

Reações foram efetuadas na busca das melhores condições de temperatura, tempo e concentração (Tabela 7). No entanto, podemos observar através dos resultados obtidos que houve pequena conversão do substrato cicloexano aos produtos de reação álcool e cetona.

Tabela 7: Resultados obtidos nos testes catalíticos de oxidação de cicloexano por iodobenzeno (PhIO) ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) catalisadas por [MnTMTAA]NCS. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol).

Oxi	Relação (mol : mol : mol) catalisador: oxidante:substrato	Solvente	Tempo (h)	Álcool (%)	Cetona (%)	TC (%)	N T
H ₂ O ₂	1 : 20 : 500	Cicloexano	1	-----	-----	-----	0
PhIO	1:115 : 4300	ACN	3	<1	<1	<1	0,8
PhIO	1:18 : 4300	DCM/MeOH	2	2,7	1,9	4,6	0,5
PhIO	1 : 18 : 400	DCM	2	1,2	<1	1,2	0,2
PhIO	1 : 18 : 400	ACN	2	2,8	2,2	5	0,5
PhIO	1 : 7: 2000	ACN	2	3,3	<1	3,3	0,2
PhIO	1 : 7: 400	ACN / DCM	2	2,2	<1	2,2	0,1
PhIO	1 : 7: 400	ACN	2	3,4	1,6	5	7
PhIO	1 : 1 : 400	ACN	2	-----	-----	-----	0

Legenda: Oxi = oxidante; TC = Total de converção; N T = número de turnover. O rendimento foi calculado em função a quantidade de agente oxidante.

Pode ser observado que nas diversas condições de reação utilizadas não se obteve boa conversão do substrato aos produtos. No entanto, as modificações estabelecidas, influenciaram os resultados como descrito a seguir.

A variação de solventes indicou que a acetonitrila apresenta os melhores resultados, visto que pode solubilizar parcialmente os reagentes e os produtos, deixando estes disponíveis para a reação à medida que são utilizados. O diclorometano não solubiliza o iodobenzeno, dificultando assim o fornecimento de oxidante para a reação. O solvente metanol seria uma opção interessante pois solubiliza facilmente o doador de oxigênio. Entretanto, o metanol, sendo altamente coordenante, pode diminuir a ação do catalisador.

A alteração na proporção de catalisador:oxidante (Tabela 7 e Figura 57) leva a concluir que pequenas proporções como 1:1 não foram efetivamente favoráveis à atividade catalítica. Já maiores proporções (como 1:115) podem acarretar rápida destruição do catalisador. A proporção ótima encontrada neste trabalho foi em torno de 1 : 7 de catalisador : oxidante.

O tempo de reação é uma importante variável. Nestes estudos, foram analisadas variações de 1 a 6 horas. Tais modificações levaram a diferenças no rendimento. Um maior tempo de reação resultou em menores rendimentos da catálise, o que pode indicar a destruição do catalisador. O melhor tempo de reação encontrado foi de 2 horas.

Não foi observado atividade catalítica nos testes utilizando H_2O_2 . Tal resultado pode ser consequência do peróxido de hidrogênio não ser capaz de produzir, associado ao complexo, a espécie ativa na catálise. Além disso, a presença de Mn^{III} pode causar o desproporcionamento do H_2O_2 , impedindo sua

atuação. Nesta reação, o meio reacional não mudou de coloração, permanecendo a cor verde característica do complexo.

Baseado nos resultados obtidos nos testes iniciais de catálise, nas condições monitoradas e na tentativa de estabelecer um planejamento de catálise, no que se refere à quantidade de iodosobenzeno, foi realizada uma plotagem dos resultados com a intenção de encontrar um relação ótima da proporção Cat : Oxi : Subs. O resultado deste estudo está representado na Figura 57.

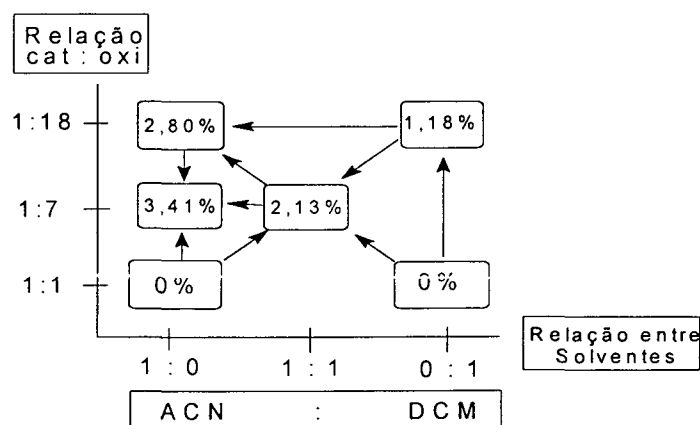


Figura 57: Direcionamento das condições de reação de oxidação de cicloexano a álcool por Iodosobenzeno (proporção de substrato = 420, tempo = 2 horas e temperatura = 0°C).

O direcionamento indicou que o melhor solvente para a reação parece ser a acetonitrila e a proporção ótima de catalisador : oxidante deve ser semelhante a 1:7. No entanto, como reações nestas condições já foram realizadas, onde os rendimentos não ultrapassaram 3,5%, as investigações catalíticas de oxidação do cicloexano foram suspensas. Observa-se na literatura que boas conversões de cicloexano aos produtos de reação têm sido

obtidas com o oxidante PhIO e catalisadores porfirínicos ^[51]. Estruturas porfirínicas resistentes à destruição oxidativa estão presentes nos melhores catalisadores. A estrutura mais resistente do anel porfirínico, associado a seu perfil catalítico adequado a este tipo de catálise (anel macrocíclico altamente conjugado e rico em elétrons), pode ser a chave diferencial entre o seu comportamento catalítico e o comportamento do [Mn(TMTAA)NCS] aqui estudado.

Foi observado nas reações de catálise descritas aqui que, naquelas que apresentam rendimentos superiores a 1%, a cor verde inicial do meio reacional, característica do composto [Mn(TMTAA)NCS], mudou irreversivelmente para marrom avermelhado. Tal fato leva a concluir que o complexo de Mn^{III} sofre destruição oxidativa irreversível durante a reação, por não suportar as condições drásticas da catálise. Este fato pode justificar a baixa eficiência deste composto como catalisador na conversão de cicloexano.

O número de turnovers (n. de mols de cicloexanol dividido pelo n. de mols de [Mn(TMTAA)NCS]) observado para as reações foi da ordem de 0,15 a 0,8. Este número diminui com o passar do tempo, sugerindo uma menor atividade do catalisador em maiores tempos de reação. O maior turnover observado foi para a condição descrita como ótima pelo direcionamento reacional tendo como valor 7,1.

Estes resultados levam a concluir que este composto, nas condições aqui utilizadas, não é um catalisador adequado a reações de oxidação de cicloexano. No entanto, a ação catalítica frente a outros substratos mais facilmente oxidáveis não foi realizada. O cicloocteno produz apenas um produto na sua reação de oxidação (ciclooctenóxido) e não existe conversão na

ausência de catalisador, portanto poderia ser um bom substrato para indicar se o composto apresenta atividade catalítica.

3. 7. 2 OXIDAÇÃO DO N,N – DIMETIL – p – NITROSOANILINA

Além da oxidação de cicloexano, a ação catalítica do Mn-tetraaza também foi investigada na oxidação do n,n-dimetil-p-nitrosoanilina para a formação do produto n,n-dimetil-p-nitroanilina (Figura 18). Este teste visa diagnosticar a atividade catalítica do complexo na transferência de um átomo de oxigênio do iodosobenzeno para o substrato orgânico. O n,n-dimetil-p-nitrosoanilina foi escolhido pois não é convertido ao produto na ausência do iodosobenzeno e do catalisador. Reações deste tipo foram testadas^[20] com ligantes macrocíclicos na tentativa de encontrar novos complexos não-porfirínicos capazes de mimetizar a função catalítica do citocromo P450.

Os testes preliminares mostraram rendimentos da ordem de 60% na conversão de n,n-dimetil-p-nitrosoanilina para n,n-dimetil-p-nitroanilina . Isto indica a eficiência catalítica destes compostos frente a esta reação de oxidação. Resultados da ordem de 80%, com ligante que possui anéis benzênicos nas posições ocupadas por metilas no [Mn(TMTAA)NCS], foram observados na literatura^[20]. Tal rendimento foi justificado pela estrutura distorcida do complexo. A presença de grupos volumosos como os anéis benzênicos na estrutura do macrocíclico causa uma maior distorção no anel, deixando o metal mais desprotegido, favorecendo a atividade catalítica ilustrada na Figura 18.

A elevada atividade catalítica do complexo de Mn^{III} frente ao n,n-dimetil-p-nitrosoanilina, quando relacionado à baixa atividade catalítica deste complexo

frente ao cicloexano, sugere que o complexo pode apresentar certa estabilidade mesmo sendo o oxidante semelhante nas duas reações. Isto leva a concluir que a estabilidade da espécie catalítica ativa é um dos fatores importantes na atividade catalítica dos tetraazas. A dificuldade de transferir o oxigênio para o substrato, no caso da oxidação do cicloexano, pode favorecer a destruição do catalisador, o que não se observa na reação de oxidação da n,n-dimetil-p-nitrosoanilina.

3.8 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O [Ni(TMTAA)]

Os compostos NiTMTAA foram utilizados como catalisadores de reações de redução num sistema modelo do F 430. Como descrito no item 1.5, este composto é o centro ativo da metil coenzima M redutase que participa na redução de CO₂ para metano em bactérias anaeróbicas. O F430 está envolvido também na desalogenação redutiva de hidrocarbonetos clorados por bactérias metanogênicas^[19]. O NiTMTAA foi escolhido, entre outras razões, pela sua característica de possuir uma estrutura flexível que permite a ligação de ligantes exógenos no sítio de coordenação axial, bem como favorecer a formação de espécies Ni^I, as quais estão diretamente envolvidas no processo catalítico de redução^[33, 34].

O processo catalítico investigado nesta dissertação como reação modelo do F430, foi a redução de haletos de alquila a alcanos. Para este processo, partimos inicialmente dos estudos de redução do Bromo-cicloexano. Após encontradas as condições ótimas do sistema catalítico, foram testadas reações de redução do Iodo-cicloexano e Cloro-cicloexano.

As reações foram realizadas segundo método de Arai e Sakaki^[33, 34]. As reações foram realizadas em meio homogêneo, sob agitação magnética, atmosfera de argônio e temperatura controlada. É importante ressaltar, que em todas as condições de investigação da atividade catalítica do NiTMTAA, foram realizadas reações na ausência de catalisador para confirmar a real atividade do complexo.

Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 8. Foram efetuadas variações de quantidade de agente redutor (NaBH_4), substrato e solventes. Podemos observar que houve grande variação nos rendimentos dentre as condições estudadas.

Tabela 8: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromo-cicloexano por NaBH_4 catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol).

Relação (mol : mol : mol) catalisador : redutor : substrato	Solvente	Tempo (h)	Cicloexano (%)	T (°C)
1 : 100 : 100	ACN	2	0,3	0
1 : 50 : 100	ACN	2	0,4	0
1 : 10 : 100	ACN	2	2	0
1 : 5 : 100	ACN	2	1,2	0
1 : 1 : 100	ACN	2	5,6	0

Estes resultados ilustram que o aumento da proporção de agente redutor não acarretou o aumento dos rendimentos. Tal resultado sugere que na presença de excesso do agente redutor a reação poderia ocorrer de forma radicalar sem auxílio do catalisador e de forma catalítica com o auxílio do complexo de Ni. A via radicalar leva a uma menor eficiência na produção de cicloexano^[34]. Tal fato foi observado por Sakaki^[34] quando estudou os

prováveis mecanismos desta reação (Figura 58) na presença de NaBH_4 na sua forma deuterada (NaBD_4).

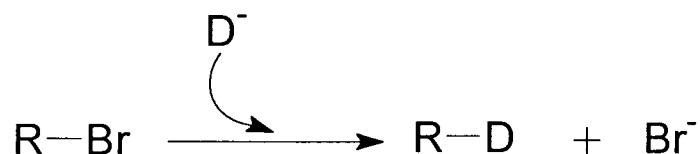


Figura 58: Proposta de Sakaki e Arai^[34] para a substituição do brometo pelo próton na reação de desalogenação.

O mecanismo radicalar utiliza o hidrogênio fornecido pelo NaBH_4 . Para reduzir as chances ocorrência deste processo, foi adicionado ao meio reacional etanol anidro, para que este solvente fosse utilizado como doador de hidrogênio. Arai^[34] observou que o doador de hidrogênio deve ser um solvente prótico, mas não tão forte como o metanol, pois o excesso de prótons liberado pelo MeOH desfavorece a reação pela interação destes com as espécies ativas presentes no meio reacional. O etanol, em pequena quantidade (aproximadamente 10%), foi considerado ótimo para produzir os resultados esperados no sistema descrito por Arai.

Foram realizadas novas reações na presença de etanol como doador de hidrogênio, com a variação das quantidades de redutor, e também alterando a quantidade de substrato (Tabela 9).

Tabela 9: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromocicloexano por NaBH_4 catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol). Etanol (% V/V) e temperatura = 0°C .

Reação	Relação (mol : mol : mol) catalisador : reduztor : substrato	Solvente	Tempo (h)	Doador de Hidrogênio (Etanol)	Cicloexano (%)
1	1 : 100 : 100	ACN	2	10%	0,5
2	1 : 50 : 100	ACN	2	10%	0,7
3	1 : 10 : 100	ACN	2	10%	1,3
4	1 : 5 : 100	ACN	2	10%	2,2
5	1 : 1 : 100	ACN	2	10%	6,4
6	1 : 100 : 100	ACN	2	10%	0,5
7	1 : 100 : 75	ACN	2	10%	0,2
8	1 : 100 : 50	ACN	2	10%	0,3
9	1 : 100 : 25	ACN	2	10%	0,4

Observando os resultados descritos na Tabela 9, a melhor condição de reação foi utilizada na reação 5, que levou ao resultado da ordem de aproximadamente 6,5 %. Este resultado foi superior ao obtido nas reações na ausência de doador de hidrogênio (Tabela 8).

Nesta condição considerada ótima, foram testadas as atividades catalíticas de dois complexos de Ni (Tabela 10), que diferem do NiTMTAA pela inserção de 2 ou 4 átomos de Cloro nos anéis benzênico (Figura 59). Tais alterações podem aumentar a distorção da molécula, favorecendo o processo de oxirredução do Ni^{II} , fato este muito desejado nas reações catalíticas modelo do F430.

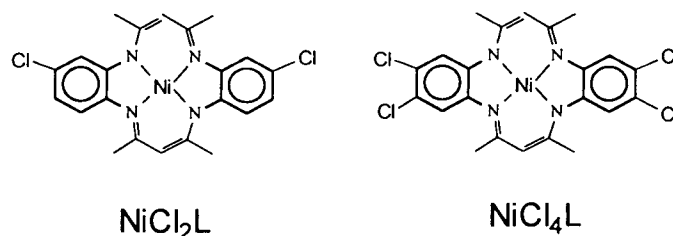


Figura 59: Estruturas dos dois complexos de Ni testados em química de redução (os complexos utilizados nesta etapa do trabalho foram sintetizados por Friedermann ^[37]).

Tabela 10: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromocicloexano por NaBH_4 catalisadas por NiTMTAA . As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol), temperatura = 0°C . Etanol (% V/V).

Relação (mol : mol : mol) catalisador : reduztor : substrato	Composto	Solvente	Tempo (h)	Doador de Hidrogênio	Cicloexano (%)
1 : 1 : 100	NiL	ACN	2	10%	6,4
1 : 1 : 100	NiCl_2L	ACN	2	10%	9
1 : 1 : 100	NiCl_4L	ACN	2	10%	9

Legenda: L = TMAA

A presença de átomos de Cloro na estrutura do ligante influenciou positivamente o rendimento da reação (Tabela 10), sugerindo que a estrutura “ruffled” imposta pela interação das metilas com os Cloros^[19] pode facilitar a formação de espécies intermediárias envolvidas na reação de catálise.

Foram feitas reações em diferentes solventes^[34] visto que a polaridade do solvente de reação pode facilitar a liberação do Br^- , além de facilitar a dissolução do NaBH_4 . No entanto, deve-se levar em consideração que solventes mais polares podem agir como coordenantes no Ni^{II} dificultando a catálise.

Foram realizados estudos com o solvente *bis* (2-metoxietil)éter, conhecido comercialmente por Diglyme (Tabela 11), este solvente foi utilizado também por Arai^[34]. Além disso, foram alteradas algumas outras condições da reação, visto que nas condições de reação ilustradas na Tabela 10 poucos resultados foram obtidos.

Tabela 11: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Bromo-cicloexano por NaBH₄ catalisadas por NiTMTAA. As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol), temperatura = 25°C.

Relação (mol : mol : mol) catalisador : reduzidor : substrato	Composto	Solvente	Tempo (h)	Doador de Hidrogênio	Cicloexano (%)
1 : 100 : 100	NiCl ₄ L	Diglyme	3	10%	7
1 : 10 : 100	Ni L	Diglyme	3	10%	7
1 : 10 : 100	NiCl ₂ L	Diglyme	3	10%	6

Os resultados obtidos em diglyme foram muito semelhantes aos observados em acetonitrila, provavelmente porque a acetonitrila apresenta características semelhantes quanto à solubilização do NaBH₄ e eliminação do Br⁻.

Reações de redução de Cloro-cicloexano também foram realizadas. No entanto não foi observada conversão ao cicloexano nas condições utilizadas na Tabela 11.

A dificuldade de redução do composto clorado, se comparado ao bromado, era esperada uma vez que o mecanismo proposto para a reação catalisada pelo NiTMTAA é a substituição nucleofílica^[34], ilustrado na Figura 60.

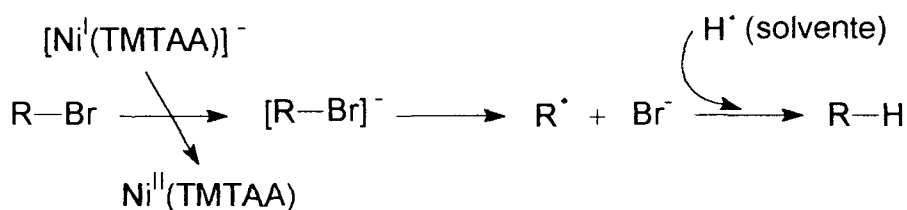
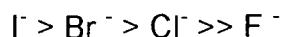


Figura 60: Proposta de Sakaki e Arai^[34] para o mecanismo de substituição nucleofílica da reação de desalogenação.

Frente a este mecanismo de reação, S_N1 , o íon cloreto não é um grupo de saída melhor que o íon brometo. A ordem de reatividade para grupos de saídas em reações S_N1 estão dispostos no esquema abaixo:



O Iodo, sendo menos eletronegativo que o Cl^- e o Br^- , pode ser mais facilmente eliminado do Iodo-cicloexano. Reações de redução do I-cicloexano foram realizadas nas mesmas condições da Tabela 11. Os resultados estão ilustrados na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Iodo-cicloexano por NaBH_4 catalisadas por NiTMTAA . As proporções são relações entre quantidades de matérias (mol:mol), temperatura = 25°C.

Reação	Relação catalisador :reduztor : substrato	Solvente	Tempo (h)	Doador de Hidrogênio	Cicloexano (%)
1	1 : 10 : 100	ACN	3	10%	23
2	1 : 10 : 100	Diglyme	3	10%	76

Observa-se a maior reatividade do complexo NiTMTAA na redução do Iodo-cicloexano, isto deve-se a maior labilidade deste íon em reações do tipo S_N1 . A estabilização da carga negativa pelo grupo de saída contribui para

estabilizar o estado de transição (pois diminui sua energia potencial) e aumenta a velocidade de reação ^[52].

Outra condição ilustrada na Tabela 12 é a mudança do solvente. Observa-se maior atividade catalítica no solvente diglyme. Este fato pode estar relacionado à eficiência do diglyme na solvatação do grupo de saída (I^-), o que favorece um maior rendimento catalítico.

Os resultados ilustrados na tabela 12 indicam que o NiTMTAA apresenta atividade catalítica na redução de haletos de alquila, quando as condições ideais de reação são atingidas. Mesmo porque os testes realizados na ausência do catalisador não promoveram a conversão do substrato ao produto.

3.9 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO O SÓLIDO Ni(TMTAA)-VYCOR.

O sólido proveniente da imobilização de NiTMTAA em vidro poroso do tipo Vycor foi testado como modelo do F430 em reações de catálise heterogênea de redução de halo-cicloalcanos. As condições de reação foram semelhantes aos testes envolvendo NiTMTAA em meio homogêneo. As reações ocorreram na presença de um agente redutor, o $NaBH_4$, em diferentes proporções em relação ao catalisador. O substrato escolhido foi o Iodo-cicloexano, pois apresentou melhores resultados para estes testes catalíticos.

Os resultados dos testes catalíticos estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados obtidos nos testes catalíticos de redução do Iodo-cicloexano por NaBH_4 catalisadas pelo NiTMTAA-Vycor (0,74 mg NiTMTAA/ g Vycor). O doador de hidrogênio utilizado é o etanol, temperatura = 25°C.

Reação	Relação (mol : mol : mol) catalisador : reduzidor : substrato	Solvente	Tempo (h)	Doador de Hidrogênio	Cicloexano (%)	T (°C)
1	1 : 100 : 100	Diglyme	3	10%	16	25
R1	1 : 100 : 100	Diglyme	3	10%	20	25
2	1 : 10 : 100	Diglyme	3	10%	<1	25
R2	1 : 10 : 100	Diglyme	3	10%	<1	25
RR2	1 : 100 : 100	Diglyme	3	10%	12	25

Legenda: R = reutilização do sólido (por exemplo R1 = reutilização do sólido usado na reação 1); RR = segunda reutilização do mesmo sólido.

Ao comparar os resultados obtidos com a catálise homogênea (reação 2 Tabela 12) e na catálise heterogênea (reação 2 Tabela 13) observa-se que a imobilização do complexo no vidro parece impedir a ação catalítica, seja pela dificuldade de acesso dos reagentes ao metalocômplexo para promoção da reação, seja por bloquear o sítio metálico pela coordenação axial de grupos silanóis do vidro. Com o objetivo de facilitar o acesso dos reagentes ao centro metálico dentro do poro do vycor, a proporção de agente redutor e substrato foi aumentada (reação 1 Tabela 13). Observou-se um aumento significativo na conversão do substrato ao produto, confirmando que o fator acesso ao centro metálico é importante na catálise heterogênea.

Quando se utiliza um catalisador heterogêneo espera-se que seja possível a reutilização do sólido catalítico. Foram efetuadas reações de reutilização dos sólidos utilizados nas reações do tipo 1 e 2. Pode ser observado na 1ª reutilização de cada sólido, nas mesmas condições utilizadas para a 1ª vez que o catalisador foi usado, que os valores de conversão de

substrato a produto foram semelhantes (reação R1 para a reação 1 e reação R2 para a reação2, Tabela 13).

Este fato confirma a estabilidade do complexo imobilizado no Vycor frente à reação de redução.

Sólidos obtidos na reação do tipo 2, e já reutilizados nas mesmas condições, foram previamente utilizados em reações nas condições da reação do tipo 1, onde foi maior a concentração do redutor. O rendimento da 3ª utilização do sólido foi muito superior às 1ª e 2ª utilizações (reação RR2, Tabela 13), confirmando o fato de que o acesso dos reagentes ao centro metálico é fator fundamental no desempenho catalítico do metalocomplexo imobilizado.

Somente na reação nº 1 observou-se um pequeno desancoramento do metalocomplexo. Para se ter certeza de que a catálise foi heterogênea e não homogênea, o sólido foi reutilizado em uma nova reação. Nesta reação não foi observado desancoramento do composto e foi obtido rendimento da ordem 20%, confirmando que a reação heterogênea ocorreu e que o catalisador permaneceu imobilizado. Mesmo porque a reação homogênea, nas condições utilizadas para este teste, apresentaria baixos resultados, pois em altas concentrações de agente redutor a reação ocorre preferencialmente de forma radicalar.

Mesmo com menor eficiência catalítica, o catalisador imobilizado em vycor é um interessante caminho no desenvolvimento de sistemas modelo devido à possibilidade de reutilização do sólido, o que pode acarretar diminuição de custos da reação se comparada à reação de redução catalisada pelo NiTMTAA.

3. 10 INVESTIGAÇÃO DA ESPÉCIE INTERMEDIÁRIA NO MEIO DE REAÇÃO EM CATÁLISE DE REDUÇÃO

Durante ambas as reações de redução, homogênea e heterogênea, foram observadas mudanças de cor do meio reacional, que passou do verde característico do NiTMTAA para o vermelho, seguido de posterior retorno ao verde inicial após diluição da solução. No entanto, estas mudanças somente foram observadas nas reações que levaram a rendimentos superiores a 5%. Frente a estas características, foram realizadas investigações das espécies intermediárias envolvidas no processo catalítico.

Foram realizadas análises de RPE do meio reacional, visto que caso o composto atuasse como um modelo do F430, espécies Ni^I poderiam ser observadas. Além disso, análises UV-vis foram realizadas na tentativa de observar mudanças no perfil do espectro eletrônico do composto NiTMTAA.

O espectro de RPE do meio reacional, registrado à temperatura ambiente como descrito no item 2.11, não mostrou nenhum sinal característico. O resfriamento da amostra a 77K, levou à detecção do espectro ilustrado na Figura 61.

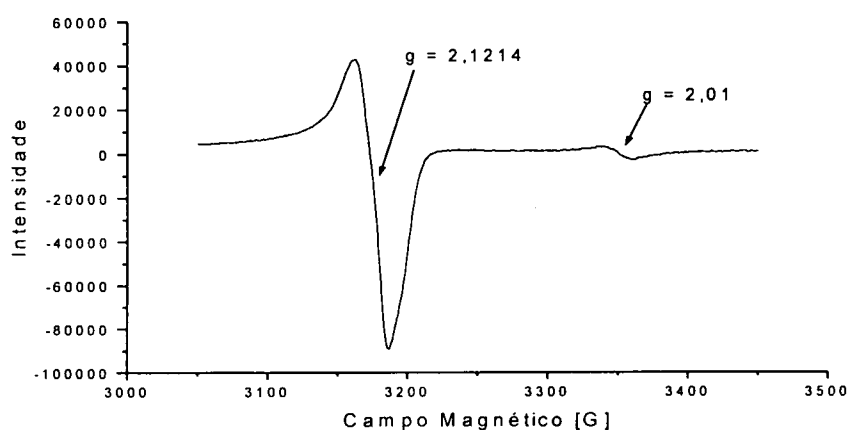


Figura 61: Espectro de RPE do meio reacional em catálise de redução à 77K.

O espectro de RPE apresenta um sinal fraco com $g = 2,01$ e $A = 22G$ muito semelhante ao sinal observado no estado sólido para o composto envelhecido, e que provavelmente corresponde a um π -cátion radical no ligante tetraaza (Figura 3 e 25). No entanto, foi comprovado que esta espécie não participa do processo catalítico, visto que com a adição de substrato o sinal permanece inalterado.

Foi observado também um sinal mais intenso em $g = 2,12$ e $A = 24G$. Tal sinal é referente a espécie contendo Ni^I , provavelmente resultante da redução química promovida pelo agente redutor adicionado ao meio de catálise.

Arai e colaboradores ^[34] relataram a presença de Ni^I obtido pela redução química do NiTMTAA na presença do $NaBH_4$. Arai observou 2 sinais, um sinal pouco intenso em $g_{||} = 2,26$ e um sinal muito intenso com $g_{\perp} = 2,13$. No espectro da Figura 61 apenas o sinal na região de 2,12, referente ao g_{\perp} , foi observado.

Ao ser adicionado ao meio de reação substrato, Iodo-cicloexano, observou-se o desaparecimento do sinal em $g = 2,12$, indicando o consumo desta espécie no processo catalítico, permanecendo apenas o sinal referente a resíduos de envelhecimento do composto de Ni^{II} , como ilustrado pela Figura 62.

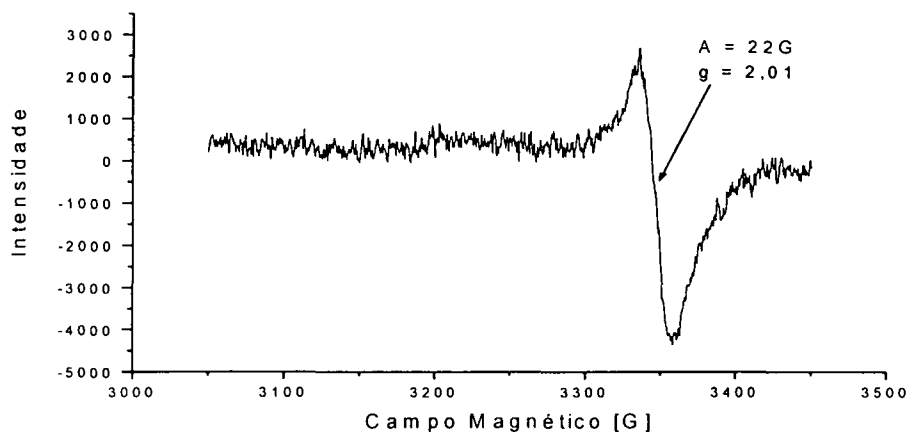


Figura 62: Espectro de RPE do meio reacional após adição do substrato, 77K.

Como a análise de RPE não apresentou sinais à temperatura ambiente, não se esperava obter resultados satisfatórios nas análises de UV-vis realizadas nessa condição, visto que não dispúnhamos de acessórios para análise à baixa temperatura. No entanto, após diversas tentativas de análise do meio reacional, foi possível observar algumas mudanças no espectro da solução de reação do NiTMTAA e NaBH_4 (com coloração avermelhada). Estas análises estão ilustradas na Figura 63.

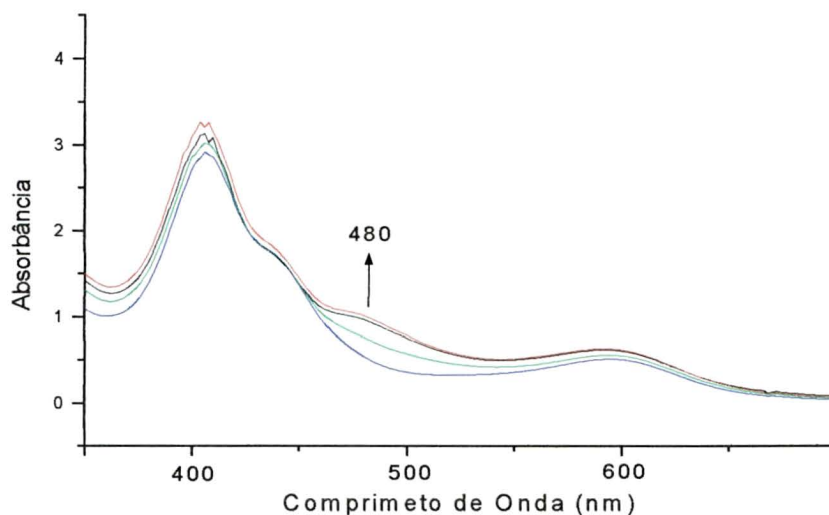


Figura 63: Análise espectrofotométrica do meio reacional em catálise de redução do Iodo-cicloexano.

No meio reacional, a mudança da cor verde característica do complexo para avermelhada foi acompanhada pelo crescimento de uma banda na região de 480 nm. Szalda e colaboradores ^[53], observaram uma banda semelhante para compostos tetraaza de Ni^I, e atribuíram o seu aparecimento à coordenação axial de CO ao Ni^I. A semelhança de comportamento observada aqui sugere que uma coordenação de NaBH₄ ou mesmo de solvente ao Ni^I formado possa estar ocorrendo. A adição de substrato fez com que esta banda diminuísse e o espectro retornou à forma característica do NiTMTAA (Figura 23).

A coordenação axial do NaBH₄ sugerida possivelmente não deve ocorrer após a formação do Ni^I, e sim participe da redução do Ni^{II}, uma vez que o mecanismo proposto necessita que o Ni esteja com o sítio de coordenação axial livre para a ativação do substrato. Já no caso de coordenação do solvente

ao Ni^{I} , este estaria ligado ao metal já reduzido, o que poderia dificultar o processo catalítico, pelo impedimento de posições axiais.

Os resultados obtidos com as análises de RPE e UV-vis do meio de reação indicam que o composto NiTMTAA efetivamente promove a formação do Ni^{I} na presença de NaBH_4 . Este fato, aliado aos resultados de catálise, contribui para a proposição e utilização deste complexo como composto modelo de F430.

4 CONCLUSÕES

As sínteses dos complexos Tetrametil dibenzotetraaza[14]anulenos foram desenvolvidas com sucesso através do método template para o NiTMTAA. As alterações promovidas pelo nosso grupo de pesquisa nos métodos adotados acarretaram um aumento no rendimento. O método de monitoramento da reação, proposto por Friedermann, possibilitou uma diminuição no tempo de reação, o que inibiu a presença de sub-produtos.

O ligante base livre H₂TMTAA foi obtido a partir da desmetalção do NiTMTAA, visto que o íon Ni^{II} sendo lábil pode ser deslocado pela presença de gás HCl.

A síntese do complexo [Mn^{III}(TMTAA)NCS] requer alguns cuidados extras devido à necessidade de síntese e purificação do reagentes de partida. A síntese do Mn(ACAC)₂NCS foi essencial, pois este composto penta coordenado disponibilizaria mais facilmente o Mn^{III} para a metalção do ligante H₂TMTAA.

A obtenção de compostos imobilizados em zeólita NaY foi realizada através de dois métodos distintos, o primeiro método template e o segundo método do ligante flexível.

O método template não alcançou resultados satisfatórios. Provavelmente, o impedimento estérico proporcionado pela estrutura do sólido tenha dificultado a disponibilização do íon metálico para a reação (barco-na-garrafa). Além disso, este método proporciona a formação de grande quantidade de subprodutos.

O método do ligante flexível apresentou melhores resultados. Tal fato pode ser atribuído à flexibilidade do ligante TMTAA que facilita sua entrada no poro da zeólita para posterior complexação ao íon metálico. Os compostos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de UV-vis e RPE, dentre outras, que confirmaram a obtenção do metalocomplexo mesmo que em pequena quantidade. Este processo originou sólidos estáveis, os quais não apresentaram desancoramento do complexo com lavagem em extrator soxhlet.

A obtenção de dibenzotetraaza complexos imobilizados em vidro poroso do tipo Vycor, também foi realizada. Ambos os complexos (Ni e Mn) foram imobilizados no poro do PVG. Foi observado que o complexo de Mn^{III} sofre redução dentro do ambiente dos poros do Vycor, acarretando a degradação do anel macrocíclico. Já o composto de Ni^{II} foi satisfatoriamente imobilizado no Vycor, sem sofrer degradação. O material foi utilizado em testes catalíticos de redução de haletos de alquila, os quais levaram a rendimentos da ordem de 20%, mesmo quando reutilizados.

O composto NiTMTAA foi imobilizado também em alumina preparada pelo processo sol-gel. Esta etapa do trabalho foi realizada na Universidade de Franca, pelo grupo coordenado pela Prof^a Dr^a kátia Ciuffi. As análises de RPE, realizadas do DQ – UFPR, apresentaram resultados surpreendentes, como o surgimento de um sinal referente a um centro B, ocasionado pela presença do NiTMTAA no momento de formação da estrutura da alumina.

Os testes catalíticos realizados com o composto [MnTMTAA]NCS indicaram que este complexo não apresenta suficiente estabilidade para estudos de oxidação catalítica do cicloexano, nos quais os rendimentos alcançados foram baixos. No entanto, frente à oxidação do N,N-dimetil-p-

nitrosoanilina a sua atividade catalítica foi observada. O complexo de Mn proporcionou rendimentos da ordem de 60% para o produto N,N-dimetil-p-nitroanilina. Tais diferenças de comportamento catalítico do mesmo composto, frente a diferentes substratos, pode ser relacionada à dificuldade de oxidação do substrato cicloexano, se comparado ao substrato N,N-dimetil-p-nitrosoanilina.

Reações de redução de haletos de alquila utilizando NiTMTAA, e algumas outros tetraazas, levaram a resultados de conversão do substrato ao produto. Foi possível diferenciar a reatividade dos substratos de Cloro, Bromo e Iodo. A melhor conversão foi obtida para Iodo-cicloexano, com rendimentos de aproximadamente 70%. Foram feitas reações na ausência do catalisador para todos os testes catalíticos descritos neste trabalho e não foi verificada a conversão do substrato a produto, indicando a ação catalítica dos compostos de Ni e Mn investigados neste trabalho.

A investigação das espécies intermediárias do meio de reação, na redução de haletos de alquila catalisada pelo NiTMTAA, apresentou resultados satisfatórios. Inicialmente através da análise de RPE, foi possível constatar a presença do níquel no estado de oxidação +1, o que contribui para a proposição de utilizar este composto como modelo F430. Já a análise de UV-vis do meio reacional, sugere a presença de NaBH_4 ligado axialmente ao Ni, como intermediário da reação, ou a presença de solvente coordenado ao Ni^I , o que diminuiria a eficiência catalítica do composto.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EILMES, J., Synthesis And Characterization Of Cobalt(II) And Cobalt(III) Complexes Of Substituted Dibenzotetraaza[14]Annulenes, **Polyhedron**, 10:15 (1991) 1779.
2. EILMES, J, A New Synthetic Approach To Macrocyclic Complexes With Peripheral Substituents Carrying Carboxyl And Ester Functions, **Polyhedron**, 7:21 (1988) 2197.
3. ZIMMER, P., DONNELLY, M.A., Structural Analysis Of All The Nickel 14-Membered Tetraaza Macrocycles In The Cambridge Structural Database, **Inorg. Chem.** 38 (1999) 1650.
4. ALPHEN, V., **J. Rec. Trav. Chim.**, 56 (1937) 343.
5. KIMURA, E., HARUTA, M., , KOIKE T., SHIONOYA M., TAKENOUCI K., IITAKA Y., A New Cyclam With An NH₂-Pendant Donor, 6-Amino-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane, And Its Nickel(II) Complexes, **Inorg. Chem.** , 32 (1993) 2779.
6. GOEDKEN, V. L.; WEISS, M. C., [7,16-Dihydro-6,8,15,17-Tetramethyldibenzo [b,i]- [1,4,8,11] Tetraazacyclotetradecinato(2)]- Nickel (II) ([5,7,12,14- Me₄-2,3: 9,10-Bzo₂ [14]- Hexaenato (2-)N₄]Ni(II) And The Neutral Macrocyclic Ligand, **Inorg. Synt.**, 20 (1976) 115.
7. COTTON, F.A., CZUCHAJOWSKA, J., Recent Developments In The Chemistry Of Mononuclear And Dinuclear Complexes Of The Macrocyclic Dianion, 5,7,12,14-Tetramethyldibenzo[B,I][1,4,8,11] Tetraazacyclotetradecine; **Polyhedron**, 9:21 (1990) 2553.

8. WANG, Z.; SAKATA, K.; HASHIMOTO, M., Syntheses, Characterization and Crystal Structures of 6,8,15,17- Tetramethyldibenzo [b,i][1,4,8,11] Tetraaza[14] Annulene Yttrium (III) Complexes; **Polyhedron**, 17:25 (1989) 4451.
9. WANG, Z.; HU, N., SAKATA, K.; HASHIMOTO, M., Syntheses, Characterization and Crystal Structures of 5,14 – Dihydro 6,8,15,17- Tetramethyldibenzo [b,i][1,4,8,11] Tetraazacyclotetradecine Rare Earth (III) Complexes, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, (1999) 1695.
10. EILMES, J., MICHALSKI, O., WOZNIAK, K., New Chiral Receptors Based On Dibenzotetraaza[14]Annulenes, **Inorg. Chim. Acta**, 371 (2001) 103.
11. HARDIE, M.J., MALIC, N., NICHOLS, P.J., RASTON, C.L., Oligoethyl Ether Derivatives Of Ester Functionalised Nickel(II) Macrocycles, **Tetrahedron Letters**, 42 (2001) 8075.
12. TRUEX, T.J., HOLM, R.H., Nontemplate Synthesis Of An Unsaturated Tetraaza[14]Macrocycle And Its Metal(II) Complexes, **J. Am. Chem. Soc.**, 93:01 (1971) 285.
13. TRUEX, T.J., HOLM, R.H., Synthesis And Properties Of Tetraaza[14]Tetraene And Tetraaza[14]Hexaene Macrocyclic Complexes, **J. Am. Chem. Soc.**, 94:13 (1972) 4529.
14. MOUNTFORD, P., Dibenzotetraaza[14]Annulenes: Versatile Ligands For Transition And Main Group Metal Chemistry; **Chem. Soc. Rev.**, 27 (1998) 105.
15. DOUGLAS, B., McDANIEL, D., ALEXANDER, J., Concepts and models of inorganic chemistry, ed. Wiley, 3ª edição (1993) 748.
16. TELSER, J., Nickel In F430, **Struct. Bonding**, (1998) 31.

17. ZILBERMANN, I., GOLUB, G., COHEN, H., MEYERSTEIN, D., Methane As The Product Of Reaction Of Methyl-Coenzyme-M With Monovalent Nickel-Complexes In Aqueous-Solutions - A Model For The In-Vivo Activity Of Cofactor F-430, **Inorg. Chim. Acta**, 227 (1994) 1.
18. RAM, M.S., RIORDAN, C.G., OSTRANDER R., RHEINGOLD A.L., Syntheses, Reactivity, And Molecular-Structures Of $R_{srs}[Ni(TMC)SC_6H_5](PF_6)$, $R_{rss}[Ni(TMC)SC_6H_5](CF_3SO_3)$, And $R_{rss}[Ni(TMC)](CF_3SO_3)$ (TMC=1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclo-tetradecane), **Inorg. Chem.**, 34 (1995) 5884.
19. RENNER, M.W., FURENLID L.R., BARKIGIA K.M., FORMAN A., SHIM H.K., SIMPSON D.J., SMITH K.M., FAJER, J., Models Of Factor-430 - Structural And Spectroscopic Studies Of Ni(II) And Ni(I) Hydroporphyrins, **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 6891.
20. EILMES, J., Synthesis And Characterization Of Manganese(III) Complexes Of Peripherally Substituted Dibenzotetraaza[14]Annulenes, **Polyhedron**, 11:5 (1992) 581.
21. BEDIQUI, F., Zeolite-Encapsulated And Clay-Intercalated Metal Porphyrin, Phthalocyanine And Schiff-Base Complexes As Models For Biomimetic Oxidation Catalysts - An Overview, **Coord. Chem. Rev.**, 39 (1995) 144.
22. SCHRIMPF, G., SCHLENKRICH, M., BRICKMANN, J., Molecular-Dynamics Simulation Of Zeolite NaY - A Study Of Structure, Dynamics, And Thermalization Of Sorbates, **J. Phys. Chem.**, 96 (1992) 7404.

23. YASHONATH, S., DEMONTIS, P., KLEIN, M.L., Temperature And Concentration-Dependence Of Adsorption Properties Of Methane In NaY - A Molecular-Dynamics Study, **J. Phys. Chem.**, 95 (1991) 5881.
24. GAFNEY, H.D., Spectral, Photophysical And Photochemical Properties Of Ru(Bpy)₂²⁺(3) On Porous Vycor Glass, **Coord. Chem. Rev.**, 104 (1990) 113.
25. ZARBIN, A.J.G., **Tese de doutorado**, Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos, UNICAMP, 1997.
26. CAIUT, J.M.A, NAKAGAKI, S., LIMA, O.J., NASSAR, E.J., CIUFFI, K.J., SACCO, H.C., Encapsulation Of Tetraazaannuleno Compounds In Matrix By Sol-Gel Process, **submetido à publicação**.
27. RODRIGUEZ, O., GONZALEZ F., BOSCH P., PORTILLA M., VIVEROS, T., Physical Characterization Of TiO₂ And Al₂O₃ Prepared By Precipitation And Sol-Gel Methods, **Catalyses Today.**, 14 (1992) 243.
28. SMART, L., MOORE, E., **Solid State Chemistry, an Introduction.**, 2th ed. (1995) 121.
29. PERRIN, D., ARMAREGO, W.L.F., **Purificação Of Laboratory Chemical**, ed. Pergamon press, 3^aedição, 1988.
30. NEVES, D. R.; e DABROWIAK, J. C., Manganese And Zinc Complexes Incorporating An Unsaturated Cyclic Schiff-Base Ligand, **Inorg. Chem.**, 15 (1976) 129.
31. CHARLES, R. G., Acetylacetonatomanganese(III), **Inorg. Synt.**, 7B (1963) 183.
32. MARIANELLI, R. S., STULTS, B. R., DAY V.W., Distortions Of Coordination Polyhedron In High-Spin Manganese(III) Complexes .1. Synthesis And

- Characterization Of A Series Of 5-Coordinate And 6-Coordinate Bis(Acetylacetonato)Manganese(III) Complexes - Crystal-Structure Of Azidobis(Acetylacetonato)Manganese(III), *Inorg. Chem.*, 14, N° 4 (1975) 722.
33. ARAI, T., KASHITANI, K., KONDO H, SAKAKI, S., Factor F430-Like Catalysis Of Ni(Tmtaa) (Tmtaa = Dianion Of 6,8,15,17-Tetramethyl-5,14-Dihydrodibenzo[B,I][1,4,8,11]Tetraazacyclotetradecine) For Reductive Dehalogenation Of Alkyl-Halides, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (1994) 705.
34. ARAI, T., KONDO, H., SAKAKI, S., Factor-F(430)-Like Catalysis Of [Ni] (L = Dianion Of 6,8,15,17-Tetramethyldibenzo[B,I][1,4,8,11]Tetraazacyclotetradecine) In The Reduction Of Alkyl-Halides, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1992) 2753.
35. JÄGER, E. G., Aminomethylene-Beta-Dicarbonyl Compounds As Complex-Forming Ligands .5. New Unsaturated-Conjugated Neutral Complexes With 14-Membered Macrocyclic Ligands, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 364 (1969) 177.
36. PURRINGTON, S., KNIGHT, B., BEREMAN, R., Fluorine-Substituted Tetraazaannulene Complexes D-Syntheses And Characterizations, *Inorg. Chim. Acta*, 223 (1994) 187.
37. FRIDERMANN, G.R., **Dissertação de mestrado**, Síntese e caracterização química e espectroeletróquímica de compostos macrocíclicos do tipo dibenzo-tetraazaanulenos análogos a metaloporfirinas, (2001) UFPR.
38. SAKATA, K., UENO, A., Synthesis And Spectroscopic Properties Of A Strapped Nickel(II) Complex With Tetraaza[14]Annulene Containing An Interactive Pyridine Group, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 21, n.5 (1991) 729.

39. FRIEDERMANN, G.R., CAIUT, J.M.A., NAKAGAKI, S., DA MOTTA NETO, J.D., On Charge Transfer (CT) Bands Of Complexes Of Transition Metals With Tetraazaannulene Ligands, **submetido à publicação**.
40. NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorg. and coordination Compounds**, 5th edition, Part b, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1997), 91- 95 e 116 - 121.
41. BROTHERS, P.J., BELCHER, W.J., MEREDITH A.P., RICKARD C.E.F., WARE D.C., Tin Complexes Of Tetramethyltetraazadibenzo[14]Annulene: Organometallic Derivatives, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 16 (1999) 2833.
42. SILVERSTEIN, R., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., **Identificação Espectrométrica de Compostos. Orgânicos**, ed. Guanabara Koogan, 5^a edição, 1994.
43. DRAGO, R.S., **Physical Methods in Chemistry**, vol. 2 (1977) 492.
44. XAVIER, C.R., **Dissertação de Mestrado**, Estudo do encapsulamento de metaloporfirinas na zeólita NaY, UFPR, 1998.
45. Mangrich, A. S., Caracterização de Catalisadores por EPR, **9º Congresso Brasileiro de catálise**, v.2 (1997) 466.
46. Nakagaki, S., Xavier, C.R., WOSNIAK A.J., MANGRICH A.S., WYPYCH F., CANTAO M.P., DENICOLO I., KUBOTA L.T., Synthesis And Characterization Of Zeolite-Encapsulated Metalloporphyrins, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 168 (2000) 261.
47. SCHULTZ, F. A., MU, X.H., Methanol Bonding To And Electron-Transfer Reactivity Of Chloro(Tetraphenylporphinato)Manganese(III), **Inorg. Chem.** 31 (1992) 3351.

48. CLOZEL, B.; GAITE, J.M.; MULLER J.P., Al-O-Al Paramagnetic Defects In Kaolinite, **Phys. and Chem. of Minerals**, 22 (1995) 351.
49. CATTON, R.C.; SYMONS, .C.R.; Unstable Intermediates .63. Radical Anion AlH_3 -In Gamma-Irradiated Aluminium Hydrides, **J. Chem. Soc. (A) Inorg. Phys. Theor**, 13 (1969) 2001.
50. WILSON, M.J.; **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chem. Deter. Methods**, ed. Chapman & Hall (1994) chapter 5, 173.
51. a) IYAMAMOTO, Y., IDEMORI, Y. M., NAKAGAKI, S., **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 99 (1995) 187. b) SUSLICK, K. S., **The Porphyrin Handbook**, Kadish, K. Smith, K. e Guillard, R. Eds., Academic Press, New York, cap 1 (1999).
52. SOLOMONS , **Química Orgânica**, ed. Livros Técnicos e Científicos, 6ª edição, 234. de química orgânica.
53. SZALDA, D.J., FUJTA, E., SANZENBACHER R., PAULUS H., ELIAS H., Syntheses And Properties Of Nickel(I) And Nickel(II) Complexes Of A Series Of Macrocyclic N-4 Ligands - Crystal-Structures Of C-RSSR-[Ni(I)HTIM](ClO₄), C-RSSR-[Ni(II)HTIM](ClO₄)₂, C-RRSS-[Ni(II)HTIM] (ClO₄)₂, And [Ni(II)TIM] (ClO₄)₂ (HTIM=2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane, TIM =2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetra-deca-1,3,8,10-Tetraene), **Inorg. Chem.** , 33 (1994) 5855.

➤ APÊNDICE 1

A. Curva de padronização de cromatografia gasosa para os produtos da reação de oxidação do cicloexano.

Foram efetuados estudos de estabelecimentos de condições de análise quantitativa dos produtos de reação de oxidação de cicloexano, visto que a atividade catalítica de MnTMTAA seria testada frente a reação de oxidação de cicloexano por Iodozobenzeno (PhIO) ou H_2O_2 . Os produtos esperados para a oxidação do cicloexano são cicloexanol e cicloexanona. Além disso, iodobenzeno (PhI) pode ser formado quando o oxidante é o PhIO. Sendo assim, foi efetuada uma padronização interna para quantificar os produtos de reação por cromatografia gasosa.

Para a separação dos produtos da reação de oxidação do cicloexano foi necessária a utilização de uma rampa de aquecimento da coluna, com as seguintes características:

Temperatura Inicial (TI) = 70°C em 1 minuto,

Rampa de Aquecimento (RA) = 7°C/min,

Temperatura Final (TF) = 200°C em 3 minutos

Foram preparadas soluções estoques dos produtos Cicloexanol (0,1 mol/L), Cicloexanona (0,1 mol/L), Iodobenzeno (0,09 mol/L) e n-octanol (0,06 mol/L). Estas soluções estoques foram diluídas em 10 mL de cicloexano, 7 vezes, mantendo constante a proporção do n-octanol (padrão interno), por exemplo, primeira diluição 200 μ L de n-octanol + 200 μ L de cicloexanona + 150 μ L de cicloexanol + 100 μ L iodobenzeno em 10 mL de cicloexano.

Os resultados da relação das áreas (A) dos picos cromatográficos obtidos (produto e padrão) versus relação da quantidade de matéria(N, produto e padrão) foram plotados e estão ilustrados nas Figuras A1, A2 e A3.

Para a cicloexanona, $A_{ona} / A_{padrão}$ vs $N_{ona} / N_{padrão}$, onde ona = cicloexanona.

Apresentou a relação

$$A_{ona} / A_{padrão} = -0,01673 + 0,47717 N_{ona} / N_{padrão}$$

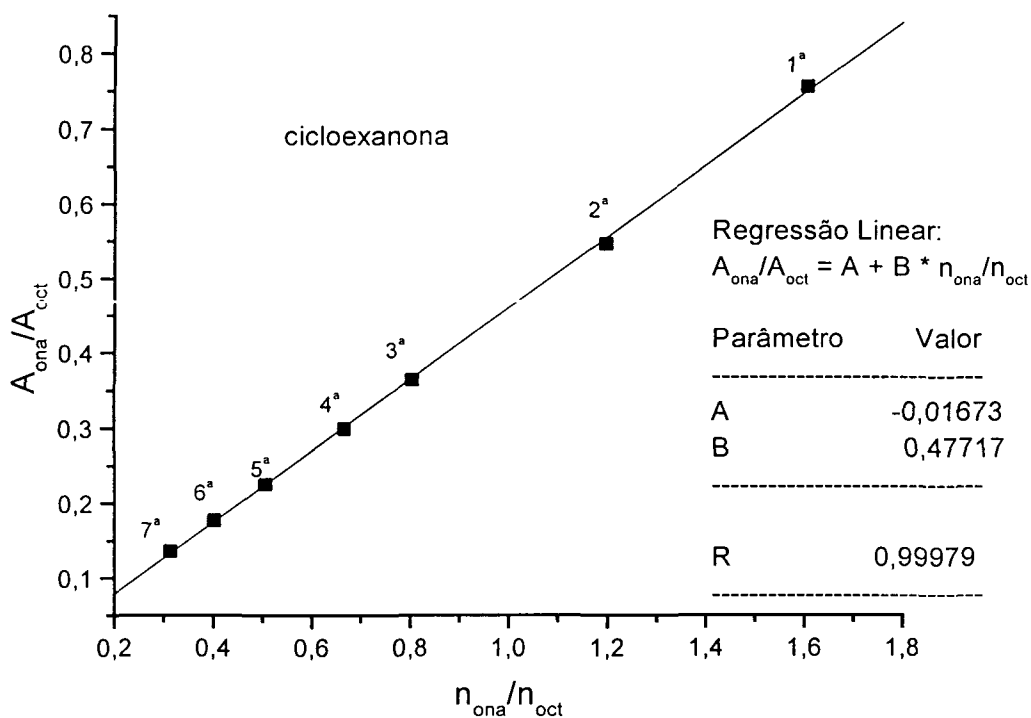


Figura A1: Gráfico obtido na padronização interna para a cicloexanona.

Para o cicloexanol, $A_{ol} / A_{padrão}$ vs $N_{ol} / N_{padrão}$, onde ol = cicloexanol.

Apresentou a relação

$$A_{ol} / A_{padrão} = -0,01181 + 1,01285 N_{ol} / N_{padrão}$$

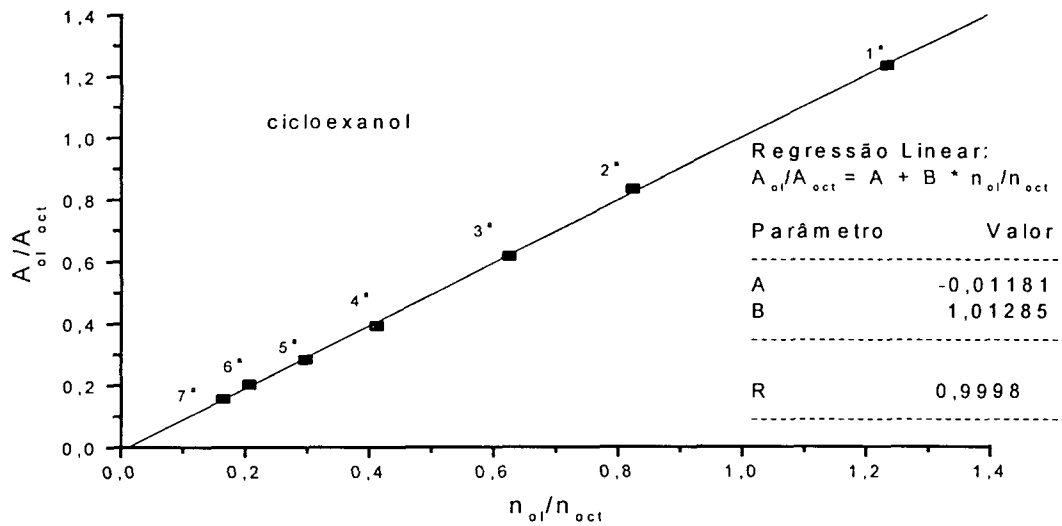


Figura A2: Gráfico obtido na padronização interna para o cicloexanol.

Para o iodobenzeno, $A_{iodo} / A_{padrão}$ vs $N_{iodo} / N_{padrão}$, onde iodo = iodobenzeno.

Apresentou a relação

$$A_{iodo} / A_{padrão} = 0,01128 + 1,42576 N_{iodo} / N_{padrão}$$

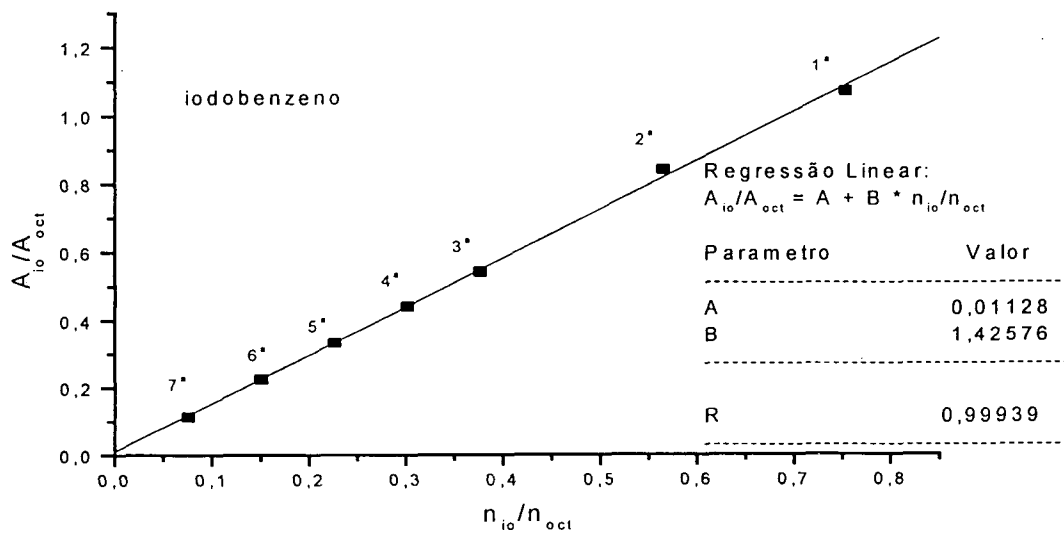


Figura A3: Gráfico obtido na padronização interna para o iodobenzeno.

➤ APÊNDICE 2

B. Curva de padronização de cromatografia gasosa para o produto da reação do Bromo-cicloexano e Iodo-cicloexano.

Como para as reações de oxidação do cicloexanol, também nas reações de desalogenação de haletos de alquila foram efetuados estudos do estabelecimento de condições de análise dos produtos da reação de redução catalisada pelo NiTMTAA, na presença do redutor NaBH₄. O produto esperado para a redução da Bromo-cicloexano, Iodo-cicloexano ou Cloro-cicloexano é unicamente o cicloexano. Sendo assim, foi efetuada uma padronização interna para quantificar o produto de reação por cromatografia gasosa.

Para a separação do produto da reação de desalogenação dos haletos de alquila foi necessária a utilização de uma rampa de aquecimento da coluna, com as seguintes características:

T I = 40°C em 3 minuto, R A = 10°C/min, T F = 200°C em 3 minutos

Foram preparadas soluções estoques do produto e do padrão interno para duas curvas com padrões internos distintos:

Primeira, Cicloexano ($8,7 \times 10^{-3}$ mol/L), Cicloexanol ($1,1 \times 10^{-2}$ mol/L),

Segunda, Cicloexano ($8,9 \times 10^{-3}$ mol/L), n-octanol ($6,3 \times 10^{-2}$ mol/L),

Estas soluções estoques foram diluídas em acetonitrila, mantendo-se constante a proporção do padrão interno, por exemplo, 200 µL de cicloexanol +

100 μL de cicloexano em 10 mL de ACN ou 200 μL de n-octanol + 100 μL cicloexano em 10 mL de ACN.

Os resultados da relação das áreas dos picos cromatográficos (produto e padrão) verso relação da quantidade de matéria (produto e padrão) foram plotados e estão ilustrados nas Figuras B1 e B2.

Para o cicloexano, $A_{\text{ano}} / A_{\text{padrão}} \text{ vs } N_{\text{ano}} / N_{\text{padrão}}$, onde ano = cicloexano.

Apresentou a relação

$$A_{\text{cicloexano}} / A_{\text{cicloexanol}} = 0,02546 + 2,09588 N_{\text{cicloexano}} / N_{\text{cicloexanol}}$$

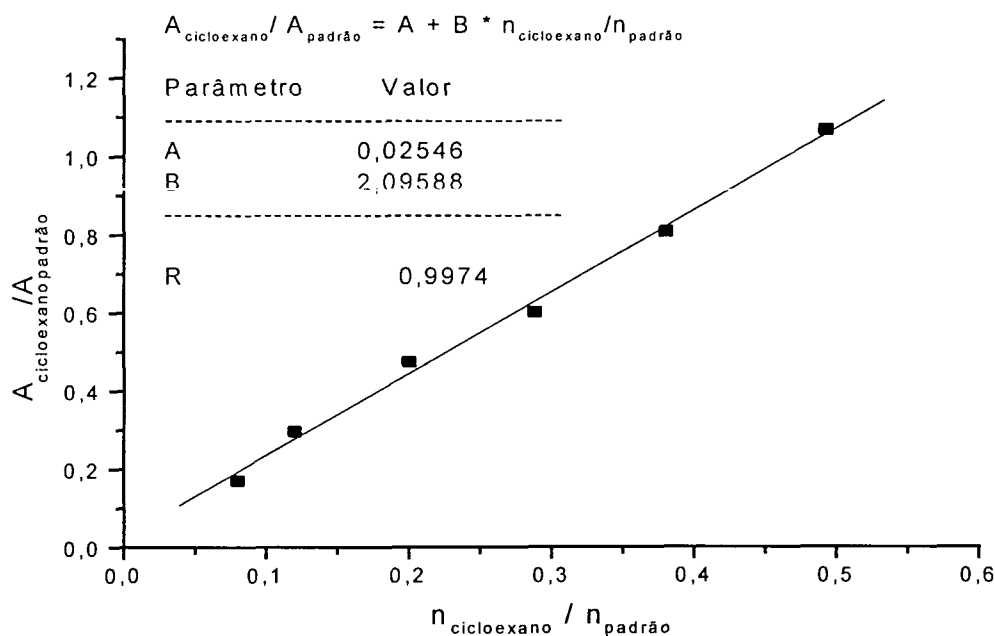


Figura B1: Gráfico obtido na padronização interna para o cicloexano com o cicloexanol como padrão interno.

Para o cicloexano, $A_{\text{ano}} / A_{\text{padrão}} \text{ vs } N_{\text{ano}} / N_{\text{padrão}}$, onde ano = cicloexano.

Apresentou a relação

$$A_{\text{cicloexano}} / A_{\text{n-octanol}} = 0,00151 + 1,42626 N_{\text{cicloexano}} / N_{\text{n-octanol}}$$

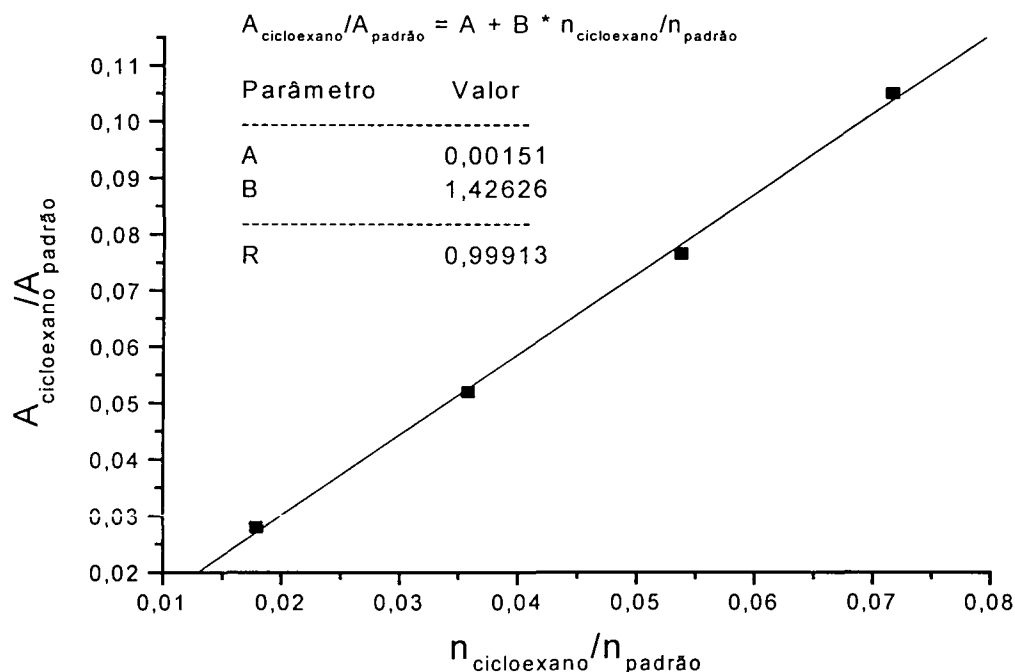


Figura B2: Gráfico obtido na padronização interna para o cicloexano com o n-octanol como padrão interno.

As equações das retas obtidas a partir das Figuras A1, A2, A3, B1 e B2 foram utilizadas para quantificar os produtos das reações de oxidação do cicloexano e redução dos haletos de alquila.