

KAREN MARY MANTOVANI

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS POR MEIO DA IMOBILIZAÇÃO DE
METALOPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL): ESTUDO
SISTEMÁTICO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO HDL NOS PROCESSOS
DE IMOBILIZAÇÃO E NA ATIVIDADE CATALÍTICA**

CURITIBA

2015

KAREN MARY MANTOVANI

**PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS POR MEIO DA IMOBILIZAÇÃO DE
METALOPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL):
ESTUDO SISTEMÁTICO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO HDL NOS
PROCESSOS DE IMOBILIZAÇÃO E NA ATIVIDADE CATALÍTICA**

Dissertação apresentada como requisito 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. Dr. Shirley Nakagaki

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2015

M293p

Mantovani, Karen Mary

Preparação de sólidos por meio da imobilização de metaloporfirinas em hidróxidos duplos lamelares (HDL) : estudo sistemático da influência da composição do HDL nos processos de imobilização e na atividade catalítica/ Karen Mary Mantovani. – Curitiba, 2015.

76 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

Orientador: Shirley Nakagaki – Co-orientador: Fernando Wypych.

Bibliografia: p. 70-74.

1. Porfirinas. 2. Oxidação. 3. Hidróxidos. 4. Catálise. 5. Manganês. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Wypych, Fernando . IV. Título.

CDD: 547.05541

TERMO DE APROVAÇÃO

PREPARAÇÃO DE SÓLIDOS POR MEIO DA IMOBILIZAÇÃO DE
METALOPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (HDL): ESTUDO
SISTEMÁTICO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO HDL NOS PROCESSOS DE
IMOBILIZAÇÃO E NA ATIVIDADE CATALÍTICA

por

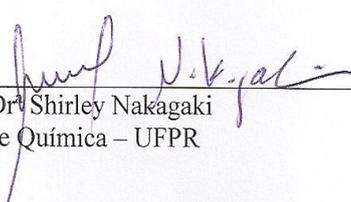
KAREN MARY MANTOVANI

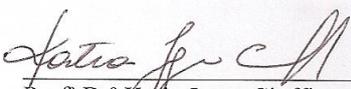
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

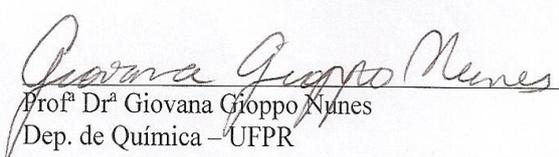
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Profª Drª Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR


Profª Drª Katia Jorge Ciuffi
UNIFRAN


Profª Drª Giovana Gioppo Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 02 de março de 2015.

Dedicatória

A Deus, aos meus amados pais Edson e Rosemere, aos meus queridos irmãos Rodson, Karol e Kevin por todo amor e carinho. Amo vocês.

*“Isto é uma ordem: sê firme e corajoso. Não te
atemorizes, não tenhas medo, porque o
Senhor está contigo em qualquer parte para
onde fores.”*

Josué 1. 9

Agradecimentos

A Deus e a Nossa Senhora do Rocio pelas bênçãos recebidas durante toda a minha vida, me concedendo sabedoria nas minhas escolhas, coragem para continuar e amparo nos momentos difíceis.

À professora Shirley Nakagaki por acreditar em mim, me mostrar o caminho da ciência, por ser exemplo de profissional e aos ensinamentos, pessoais e acadêmicos, os quais sempre farão parte da minha vida.

Ao professor Fernando Wypych pela co-orientação, contribuição e disposição para a realização desse trabalho.

Ao professor Flávio Massao Matsumoto pelas contribuições desde a graduação até o exame de Qualificação.

À professora Giovana Gioppo Nunes por aceitar participar da banca tanto de qualificação quanto a desta dissertação e pelas contribuições.

À professora Kátia Jorge Ciuffi por se dispor a participar desta banca de dissertação.

Aos meus familiares pelo incentivo e apoio durante toda a minha vida em especial a minha madrinha/tia Vânia (*in memoriam*).

Ao meu grande amigo Guilherme que sempre caminhou comigo e me incentivou. Obrigada pelas conversas, risadas, companheirismo e pelos nossos bons momentos. Sem você, a jornada até aqui não teria sido possível.

Aos meus indispensáveis amigos Emmanuelle, Telma, Roger, Adolfo, Mariana, Antônio, Mara, Samantha, Tiago, Estela, Luiz, Dalva, Renata, Giulia, Letice, Rafaela, João e Dmitri por fazerem parte das melhores histórias da minha vida e que a nossa amizade perdure por bons e longos anos.

Aos colegas do LQMA e do CEPESQ, principalmente à Silvia e o Vicente, pelo companheirismo e que sempre se dispuseram a me ajudar nos momentos cruciais.

Aos amigos do laboratório de bioinorgânica e catálise, por me aguentar nos melhores e piores momentos dessa caminhada e pela convivência.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFPR que contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

Ao Centro de microscopia eletrônica da UFPR pelas análises de microscopias.

Ao LACTEC da UFPR pelas análises termogravimétricas.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq, Fundação Araucária e UFPR.

Enfim, a todos aqueles que de uma maneira ou de outra contribuíram para que este percurso pudesse ser concluído.

Sumário

Lista de abreviaturas	i
Índice de Figuras	ii
Índice de tabelas	v
Resumo	vi
Abstract	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Porfirinas	1
1.2 Reações de oxidação	5
1.3 Suportes inorgânicos para heterogenização de catalisadores	10
1.4 Sistema a ser estudado	13
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	17
3. MATERIAIS	19
3.1 Reagentes	19
3.2 Aparelhos e dispositivos de pequeno porte utilizados	20
3.3 Caracterizações instrumentais	20
4. MÉTODOS	24
4.1 Sulfonação das porfirinas base livre [H ₂ (TDCPP)] e [H ₂ (TDFPP)] para obtenção das respectivas porfirinas base livre [H ₂ (TDCSPP)] e [H ₂ (TDFSPP)]	24
4.2 Metalação e purificação das porfirinas base livre [H ₂ (TDFSPP)] e [H ₂ (TDCSPP)] com íons de Manganês(III)	25
4.3 Preparação de hidróxidos duplos lamelares (HDL)	26
A) Preparação de HDL intercalados com íons carbonato	26
B) Síntese do HDL na proporção 2:1 (Mg:Al)	27
C) Síntese do HDL na proporção 3:1 e 4:1 (Mg:Al)	28
D) Síntese do HDL na proporção 2:1 e 3:1 (Zn:Al)	28
E) Nomenclatura adotada para os sólidos de HDL preparados	29
F) Preparação de HDL intercalados com íons nitrato	29
G) Síntese do HDL na proporção 2:1 (Mg:Al)	30
H) Síntese do HDL na proporção 3:1 e 4:1 (Mg:Al)	31
I) Síntese do HDL na proporção 2:1, 3:1 e 4:1 (Zn:Al)	31
J) Nomenclatura adotada para os sólidos de HDL preparados	31

4.4 Imobilização da [Mn(TDFSPP)] (MP1) nos sólidos de HDL	32
4.5 Reação de catálise	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Sulfonação das porfirinas base livre [H ₂ (TDCPP)] e [H ₂ (TDFPP)]	35
5.2 Metalação e purificação das porfirinas com íons de manganês(III).....	42
5.3 Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL)	45
5.4 Imobilização da MP1- [Mn(TDFSPP)] nos sólidos de HDL.....	54
5.5 Investigação Catalítica	62
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS	75
1. Cálculos realizados	75
1.1 Determinação da proporção M ²⁺ /M ³⁺	75
1.2 Cálculo para a determinação do <i>loading</i>	76

Lista de abreviaturas

ϵ – Absortividade molar

δ – Deslocamento químico em ppm

ν – vibração de estiramento

δ – deformação no plano

γ – deformação fora do plano.

[H₂(TDCPP)] – [5,10,15,20 - Tetrakis (2,6-dicloro – fenilporfirina)]

[H₂(TDCSPP)] – Íon [5,10,15,20 - Tetrakis (2,6-dicloro – 3-sulfonato fenilporfirinato)]

[H₂(TDFPP)] – [5,10,15,20 - Tetrakis (2,6-difluor – fenilporfirina)]

[H₂(TDFSPP)] – Íon [5,10,15,20 - Tetrakis (2,6-difluor – 3-sulfonato fenilporfirinato)]

[Mn(TDCSPP)] – Íon [5,10,15,20-Tetrakis (2,6-dicloro-3-sulfonato fenilporfirinato) manganês(III)]

[Mn(TDFSPP)] = MP1 – Íon [5,10,15,20-Tetrakis (2,6-difluor–3-sulfonato fenilporfirina) manganês(III)]

TGA – Análise termogravimétrica

B.E.T. – Brunauer, Emmett e Taller

CCD – Cromatografia de camada delgada

CG – Cromatografia Gasosa

DRX – Difractometria de raios X

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

HDL – Hidróxidos duplos lamelares

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

KBr – Brometo de potássio

M²⁺ – Cátion divalente

M³⁺ – Cátion trivalente

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PhIO – Iodosilbenzeno

RMN – Ressonância magnética nuclear

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica

UVVIS – Espectroscopia eletrônica na região do ultra violeta e visível

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura esquematizada de um anel de porfirina, onde o esqueleto carbônico é numerado de 1 a 20 sendo as posições 5, 10, 15 e 20 denominadas de <i>meso</i> .	1
Figura 2: Exemplo de uma estrutura de porfirina base livre de 1ª geração, [<i>meso</i> -tetrakis(fenil)porfirina] - [H ₂ (TPP)].	2
Figura 3: Exemplo de uma estrutura de porfirina base livre de 2ª geração: [<i>meso</i> -tetrakis(2,6-difluorfenil)porfirina] - [H ₂ (TDFPP)].	3
Figura 4: Exemplo de estrutura de porfirina de 3ª geração: [<i>meso</i> -tetrakis(fenil-octafluor) porfirina] - [H ₂ (TPF ₈ P)].	3
Figura 5: Diagrama de energia de transições eletrônicas proposto por Gouterman [9].	4
Figura 6: Proposta de mecanismo para o formação da espécie de alta valência e mecanismo concertado de epoxidação envolvendo espécies de manganês(III) porfirinas como catalisadores [34].	8
Figura 7: Proposta de mecanismo da oxidação para formação de produtos alílicos [33].	9
Figura 8: Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela.	11
Figura 9: Polítipos 3R, 2H e 1H para os HDL	12
Figura 10: Faixas de pH para a obtenção de alguns HDL [43].	13
Figura 11: Estruturas das porfirinas utilizadas neste trabalho.	16
Figura 12: Etapas representativas para obtenção da manganês(III) porfirina (X= Cl ou F).	17
Figura 13: Estrutura genérica de um HDL 2:1 (M ²⁺ :M ³⁺).	17
Figura 14: Ilustração da imobilização de manganês(III) porfirina no suporte HDL.	18
Figura 15: Célula de quartzo especial, idealizada e feita (“ <i>homemade</i> ”) para a determinação quantitativa de absorvidade molar dos compostos estudados, bem como outros usos.	21
Figura 16: Representação esquemática da preparação das porfirinas base livre sulfonadas.	25
Figura 17: Processo para obtenção das porfirinas metaladas com íons de Mn ³⁺	26
Figura 18: Ilustração da aparelhagem usada para obtenção do HDL-CO ₃ .	27
Figura 19: Ilustração da aparelhagem usada para obtenção do HDL-NO ₃ .	30
Figura 20: Representação das etapas de imobilização da MP1 nos sólidos de HDL.	32
Figura 21: Imagem fotográfica da preparação experimental utilizada: a) suspensão do sólido HDL em um frasco de vidro, b) solução metanólica da MP1 em um balão volumétrico de 10 mL, c) frasco de vidro contendo a solução metanólica da MP1 e a suspensão do HDL no instante inicial do processo de imobilização (sem agitação magnética) e d) do frasco de vidro com o sólido resultante (MP1HDLX) após o processo de imobilização e centrifugação.	33

Figura 22: Análise de espectroscopia eletrônica na região do UVVIS das porfirinas base livre: a) e c) porfirinas não sulfonadas e b) e d) após o processo de sulfonação. Foi utilizado como solvente para as porfirinas base livre não sulfonadas DCM e para as sulfonadas MeOH.....	36
Figura 23: Espectro de FTIR das porfirinas base livre e suas respectivas estruturas sulfonadas (a) [H ₂ (TDCPP)] e [H ₂ (TDCSPP)] e (b) [H ₂ (TDFPP)] e [H ₂ (TDFSPP)]....	38
Figura 24: Espectro de RMN ¹ H da porfirina [H ₂ (TDCPP)].	40
Figura 25: Espectro de RMN ¹ H da porfirina [H ₂ (TDFPP)].	40
Figura 26: Espectro de RMN ¹ H da porfirina base livre [H ₂ (TDCSPP)].	41
Figura 27: Espectro de RMN ¹ H da porfirina base livre [H ₂ (TDFSPP)].	41
Figura 28: Foto da placa de CCD contendo alíquotas das porfirinas base livre (a) [H ₂ (TDFSPP)], (c) [H ₂ (TDFPP)] (fluorescentes) e ([Mn(TDFSPP)]) (mancha negra) , sob a luz UV (300 nm). O composto resultante do processo de metalação da porfirina base livre [H ₂ (TDFPP)] com íons de manganês(III) não apresenta fluorescência como observado em (b). Devido a diferença de solubilidade das porfirinas, fez-se duas corridas. A primeira corrida cromatográfica foi utilizado o solvente diclorometano e na segunda foi usado metanol. O sentido da corrida na foto é de baixo para cima.	42
Figura 29: Espectros de UVVIS das porfirinas base livre [H ₂ (TDCSPP)] e [H ₂ (TDFSPP)] antes e após o processo de metalação.	43
Figura 30: Difratoogramas de raios X de pó para os sólidos de HDL preparados neste trabalho.	45
Figura 31: Variação do parâmetro “a” para os HDL Mg/Al–CO ₃ e Zn/Al–CO ₃ [43]....	47
Figura 32: Espectros de FTIR dos HDL preparados.....	49
Figura 33: Microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) HDL2 e b) HDL3 preparados.	50
Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos de a) HDL2 e b) HDL3 preparados.	50
Figura 35: Isotermas de adsorção/ dessorção de N ₂ obtidas para os sólidos HDL7 e HDL11.	51
Figura 36: Curvas de TGA dos sólidos HDL1 e HDL2.....	52
Figura 37: Espectro de UVVIS da solução metanólica da MP1 (a), do sólido em emulsão de Nujol MP1-HDL3 (b) e do sobrenadante coletado após o processo de imobilização (c).	55
Figura 38: Difratoograma de raios X comparativo do sólido HDL2 (vermelho) e do sólido resultante do processo de imobilização da porfirina [Mn(TDFSPP)] em HDL2 (preto) (MP1-HDL2).....	57
Figura 39: Espectro de infravermelho do HDL1 (preto) e do sólido resultante da imobilização da [Mn(TDFSPP)] no sólido HDL1 (MP1-HDL1) (vermelho).....	58
Figura 40: Representação da relação carga/ número de ligações.	59
Figura 41: Esboço da estrutura de um HDL na proporção a) 2:1 b) 3:1 e c) 4:1 onde as esferas em rosa e roxo representam o metal com carga 3+.	59

Figura 42: Estrutura da MP1 com os respectivos valores de distância entre os substituintes (estrutura otimizada utilizando o programa <i>Hyperchem</i>).....	60
Figura 43: Possíveis modos de interação da porfirina com o suporte onde a MP está interagindo (a) pelos quatro cargas negativas, (b) por duas cargas negativas e (c) apenas uma carga negativa.	61
Figura 44: Reação de oxidação do cicloocteno levando a formação de ciclooctenóxido.....	62

Índice de tabelas

Tabela 1: Nomenclatura adotada para os sólidos e HDL obtidos e intercalados com íons carbonato.....	29
Tabela 2: Nomenclatura adotada para os sólidos obtidos intercalados com íons nitrato.	32
Tabela 3: Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de infravermelho. Valores expressos em cm^{-1} [69,70].....	37
Tabela 4: Espaçamento basal dos sólidos obtidos.	46
Tabela 5: Parâmetro "a" calculados e teóricos para os sólidos preparados.	48
Tabela 6: Valores da área superficial (S_{BET}) obtidos na análise textural dos sólidos de HDL.	52
Tabela 7: Valores de % de perda de massa referente ao evento de desidratação de cada sólido de HDL.	53
Tabela 8: Comparação das razões M^{2+}/M^{3+} teóricos e calculados onde $M^{2+} = \text{Zn}$ ou Mg e $M^{3+} = \text{Al}$	54
Tabela 9: Valores de <i>Loading</i> calculado para os sólidos obtidos após a imobilização de 100% de MP1 nos HDL preparados.....	56
Tabela 10: Valores calculados de distâncias mínimas entre as cargas positivas da lamela para os materiais de HDL preparados.	60
Tabela 11: Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloocteno.	66

Resumo

O uso de metaloporfirinas com a finalidade de catalisar reações de oxidação tem sido explorado pela academia e estudos recentes revelaram que a imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos, tais como os hidróxidos duplos lamelares - HDL - tem levado a catalisadores eficientes na oxidação de hidrocarbonetos. Essa imobilização evita a desativação das espécies porfirínicas cataliticamente ativas, inibindo a sua destruição e/ou aglomeração, auxiliando no re-uso do catalisador. Pesquisas envolvendo suportes de espécies catalíticas despertam interesse, visto que resultados preliminares indicam a sua influência no desempenho catalítico de reações de oxidação de substratos orgânicos. Neste trabalho é relatado o uso catalítico em reação de oxidação, de sólidos preparados pela heterogenização da manganês porfirina, 5,10,15,20-tetrakis-2,6-difluor-3-sulfonatofenil porfirina manganês(III) (MP1) em diferentes hidróxidos duplos lamelares preparados a partir de sais de magnésio ou zinco (M^{2+}) e alumínio (M^{3+}) em diferentes proporções em quantidade de matéria e diferentes íons intercalantes averiguando a influência do suporte no desempenho catalítico. A preparação dos suportes HDL foi realizada a partir da metodologia de co-precipitação em pH crescente utilizando sais de $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ ou $Mg(NO_3)_2$, em diferentes proporções em quantidade de matéria dos metais ($M^{+2}:M^{+3}$) da ordem de 2:1, 3:1 e 4:1 e diferentes íons intercalantes (CO_3^{2-} e NO_3^{-1}). Por meio de diferentes métodos de caracterização, foi observado que no processo de imobilização da MP1 nos suportes HDL não houve a intercalação da MP1 no espaço interlamelar do HDL, sendo o complexo imobilizado provavelmente superficialmente às lamelas. Os sólidos provenientes da heterogenização da MP1 no HDL (MP1-HDLX) foram investigados como catalisadores na reação de oxidação de cicloocteno ao epóxido por iodosilbenzeno. Na reação utilizando a MP1 em solução (catálise homogênea) foi obtido 76% de rendimento do epóxido. Quando utilizado como catalisador o sólido MP1-HDLX, obteve-se resultados na faixa de 50 à 77% de rendimento, sugerindo que dependendo do HDL (variação de x) preparado a interação com a MP levou a sistemas catalíticos diferentes. Observou-se melhores rendimentos quando a MP1 foi imobilizada em suportes contendo Zn^{2+} . Isto pode estar associado ao tamanho do raio iônico dos metais di valentes usados (Mg^{2+} e

Zn²⁺). Com o aumento do raio iônico, supõem-se que as porfirinas estejam mais afastadas entre si, pois a distância entre as cargas positivas da lamela seria maior.

Palavras chave: *porfirina, oxidação, HDL, catálise heterogênea, manganês.*

Abstract

In the last 30 years the use of metalloporphyrins as catalyst for oxidation reactions has been explored by the academy research and recent studies revealed that the immobilization of metalloporphyrins on inorganic supports, such as layered double hydroxide (LDH), has shown efficient catalyst for hydrocarbons oxidation. The immobilization prevents the deactivation of porphyrin species catalytically active, inhibiting the self-destruction and agglomeration, supporting the re-use of the catalyst. Research involving support of catalytic species are interesting, as preliminary results have been indicate that the support present some influence in the catalytic performance of organic substrates oxidation reactions. This work, report the use of catalytic solids for oxidation reaction prepared by the heterogenization of the manganese porphyrin, 5,10,15,20-tetrakis-2,6-difluoro-3-sulfonate phenyl porphyrin manganese(III) (MP1) in different layered double hydroxides (LDH) prepared from magnesium or zinc salts (M^{2+}) and aluminum (M^{3+}) in different molar ratio conditions (4: 1, 3: 1, 2: 1) with different intercalating ions (CO_3^{2-} and NO_3^{-}) in order to investigate the influence of the support on the catalytic performance of the resulted solid. The preparation of the LDH supports was made from the adaptation of the coprecipitation methodology at crescent pH conditions using $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ or $Mg(NO_3)_2$ salts in different molar ratio of the amount of metal (M^{2+} : M^{3+} , 2: 1, 3: 1 and 4:) and different intercalating ions (CO_3^{2-} and NO_3^{-}). By using different characterization methods, it was observed that in the process of MP1 immobilization in the different supports LDH there was no intercalation of MP1 in the interlayer space of LDH, and probably the complex was immobilized on the layer surface of the LDH support. The solids resulted from the heterogenization process using the diferent LDH solids were investigated as catalysts in the oxidation reaction of cyclooctene to the correspondent epoxide by the iodosylbenzene. In the reaction using the MP1 in solution (homogeneous catalysis) it was obtained 76% yield of epoxide. When they were used the solid catalysts resulted by the immobilization process MP1-HDLX, the catalytic results ranging from 50 to 77% epoxide yield, suggesting that depending on the interaction of HDL prepared with MP, different catalyst systems were obtained. Best catalytic yields were observed when the MP1 was immobilized on LDH supports containing Zn^{2+} as M^{2+} ion. This fact may be

associated with the size of the ionic radius of the divalent metal used (Mg^{2+} and Zn^{2+}): increasing the ionic radius, it is assumed that the manganese porphyrin molecules are more distant from each other, because the distance between the positive charges of the layers on the LDH would be greater.

Key words; porphyrin, oxidation, LDH, heterogeneous catalysis, manganese.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Porfirinas

As porfirinas são compostos macrocíclicos que contêm quatro anéis pirrólicos unidos por ligações metínicas, altamente conjugado (Figura 1). No centro desses macrocíclicos, existe um espaço apropriado para acomodar diferentes íons metálicos, em diferentes estados de oxidação, coordenados aos quatro átomos de nitrogênio centrais sendo dois destes imínicos e dois amínicos. Além de preparados em laboratório, esses compostos são encontrados em sistemas biológicos promovendo funções indispensáveis tais como o transporte e armazenamento de oxigênio (promovido pela hemoglobina e mioglobina, respectivamente), e o transporte de elétrons (por exemplo, nos citocromos em geral) [1,2].

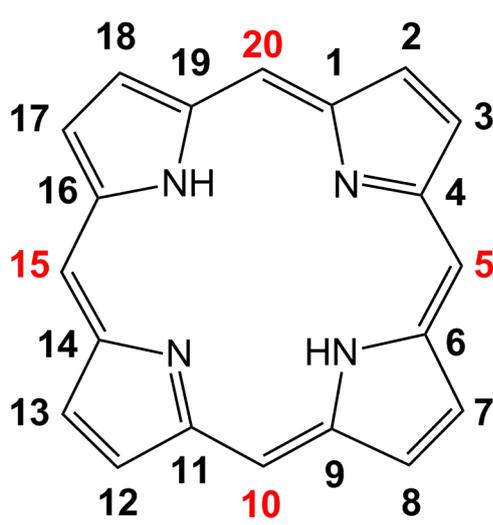


Figura 1: Estrutura esquematizada de um anel de porfirina, onde o esqueleto carbônico é numerado de 1 a 20 sendo as posições **5, 10, 15 e 20** denominadas de *meso*.

A nomenclatura para porfirinas está relacionada com as posições dos carbonos no anel macrocíclico e seus possíveis substituintes: quando há substituição de átomos de hidrogênio nos carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico (Figura 1), elas são chamadas de mesoporfirinas ou porfirinas *meso* substituídas. Quando esses substituintes são alifáticos, as porfirinas são

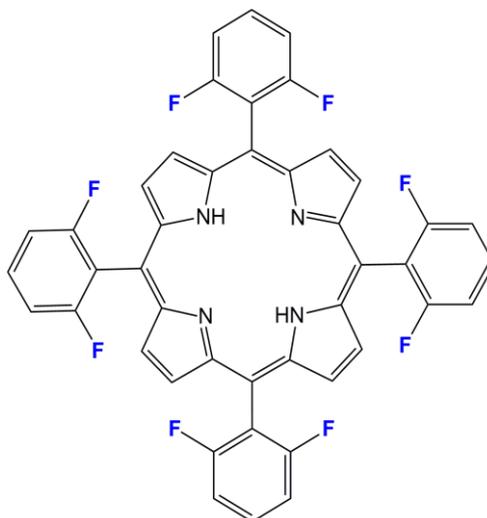


Figura 3: Exemplo de uma estrutura de porfirina base livre de 2ª geração: [*meso*-tetrakis(2,6-difluorfenil)porfirina] - [H_2 (TDFPP)].

As porfirinas da 3ª geração (também chamadas de protoporfirinas) correspondem àquelas que apresentam halogênios/grupos volumosos nas posições β -pirrólicas (posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, Figura 4). Espera-se que estas apresentem maior atividade catalítica, pois os substituintes nas posições β -pirrólicas devem atuar mais efetivamente na formação e estabilização da espécie catalítica ativa em razão de apresentar maior caráter eletrofílico [3].

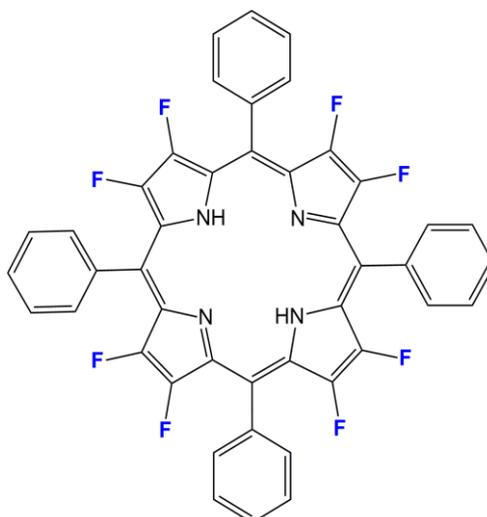


Figura 4: Exemplo de estrutura de porfirina de 3ª geração: [*meso*-tetrakis(fenil-octafluor) porfirina] - [H_2 (TPF₈P)].

Em 1912, Kuster [4] propôs a forma estrutural da porfirina e em 1929 Fisher [5] fez novas contribuições ao entendimento das porfirinas com seus estudos envolvendo pigmentos do sangue, biles e clorofila, bem como com a química das porfirinas e dos seus derivados [6].

Com os avanços nos estudos de porfirinas sintéticas, inúmeras porfirinas substituídas nas posições *meso* do anel porfirínico foram obtidas. Além disso, estes compostos podem se coordenar a diferentes íons de metais de transição com variados estados de oxidação, sendo estes complexos conhecidos como metaloporfirinas.

Os comportamentos das porfirinas e das metaloporfirinas são característicos e são principalmente observados por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível. É de conhecimento que estas possuem uma absorção na região de 400 nm denominada de bandas Soret e outras bandas na região de 480-700 nm chamadas de bandas Q [8-10]. Estas bandas são geralmente muito intensas, possuindo valores de absorvidade molar da ordem de 10^5 para a banda Soret e 10^4 para as bandas Q em diferentes meios. Estas bandas de grande intensidade têm origem em transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel macrociclo porfirínico altamente conjugado e encobrem transições do tipo d-d e transferência de carga, presentes nas porfirinas metaladas [8-10] (Figura 5).

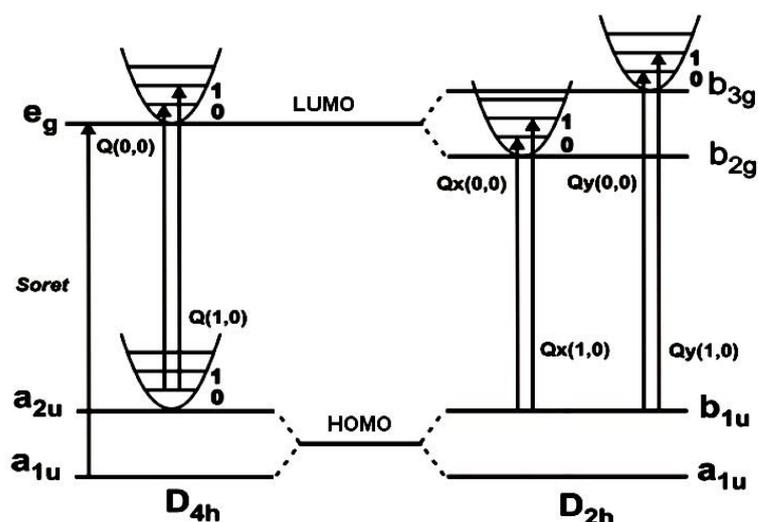


Figura 5: Diagrama de energia de transições eletrônicas proposto por Gouterman [9].

A diferença espectral de uma porfirina base livre para uma metaloporfirina está no número de bandas Q e no deslocamento da banda Soret. No primeiro caso, as quatro bandas Q observadas no espectro eletrônico da região do UVVIS são aquelas permitidas por simetria. Ao ocorrer mudança de simetria ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$) promovida pela inserção do metal na cavidade do anel reduz o número de transição (de duas das bandas Q) e, portanto, elas deixam de ser observadas [9,11].

Novos materiais têm sido estudados nos últimos anos envolvendo este ligante e seus complexos, mostrando diversas aplicações das porfirinas, tais como, como sensibilizadores (terapia fotodinâmica do câncer) [12,13], em sistemas catalíticos [14-16], em sensores [17], dentre outras aplicações. As muitas propriedades químicas e eletroquímicas interessantes das porfirinas e seus complexos fazem com que as pesquisas envolvendo estes compostos sejam direcionadas nas variações dos substituintes ligantes e/ou do íon central.

A variedade e propriedades das metaloporfirinas têm despertado interesse na área da química em reações de catálise de oxidação de substratos orgânicos. As pesquisas, envolvendo estudos biomiméticos com compostos macrocíclicos metalados com ferro, se concentram na família de enzimas denominada Citocromo P-450, pois esta possui uma ferroporfirina como sítio ativo que atua em sistemas catalíticos com alta seletividade e eficiência em reações tanto de oxidação quanto de redução [3,18].

Nesse sentido, esses complexos são modelos químicos do comportamento catalítico de sistemas biológicos, tais como monooxigenases dependentes do citocromo P-450, frente à oxidação de substratos orgânicos.

1.2 Reações de oxidação

A oxidação catalítica eficiente e seletiva de moléculas orgânicas é um dos processos tecnológicos mais importantes da química industrial e da bioquímica. Atualmente esses processos têm sido também estudados visando torná-los mais eficientes tanto em rendimento de produtos quanto em consumo de energia e de matérias-primas como forma de evitar o desperdício e geração de resíduos buscando processos que possam se tornar a base de tecnologias com menores impactos ambientais. Em algumas metodologias empregadas industrialmente nas

reações de oxidação, há geração de grandes quantidades de resíduos e uma alternativa para diminuir este é a aplicação de catalisadores eficientes [19,20].

Em razão disto, o estudo das reações de epoxidação de olefinas desperta interesse da comunidade científica já que é amplamente usada na síntese de compostos orgânicos que serão precursores para diferentes ramos da indústria química [21]. Nesse tipo de reação, duas ligações C–O são criadas, bem como 2 centros quirais no caso de reações de epoxidação assimétrica [22].

É de prática na síntese orgânica o uso de perácidos como oxidantes na obtenção de epóxidos a partir de olefinas, porém seu uso é limitado já que é dependente do solvente a ser utilizado. Em processos industriais de obtenção de epóxidos são utilizados catalisadores contendo metais de transição além do uso de hidroperóxidos de alquila como, por exemplo, no processo conhecido como Halcon [23], onde a epoxidação do propileno pelo *tert*-butil-hidroperóxido (t-BuOOH) é catalisada por um composto de molibdênio ou ainda nos processos de química fina como é o caso da Reação de Sharpless [24].

Diferentes metaloporfirinas têm sido estudadas na academia com a finalidade de catalisar as reações de epoxidação. Diversas razões têm motivado esses estudos tais como: i) metaloporfirinas podem ser usadas com uma variedade de oxidantes (iodosilbenzeno, hipoclorito, peróxidos orgânicos e inorgânicos, oxigênio molecular e uma fonte de elétrons, etc.); ii) podem atuar sob diferentes condições de reações, promovendo a investigação de diferentes sistemas, tais como: sistemas bifásicos, catalisadores suportados ou não, etc. e iii) a possibilidade da funcionalização periférica do macrociclo porfirínico permite modular a eficiência e seletividade do catalisador [25-27].

Dentre as metaloporfirinas mais estudadas com atividade catalítica em reações de epoxidação, encontram-se as porfirinas de manganês(III) e de ferro(III) [25-28]. A razão desses diversos estudos se basearem em metaloporfirinas contendo esses metais está na inserção perfeita desses metais no centro do macrocíclico. Por possuir um raio iônico de aproximadamente 70 pm, a cavidade do anel tetrapirrólico acomoda preferencialmente íons com raios iônicos entre 60-70 pm [7]. Desta forma, íon Fe(III), por exemplo, que possui raio iônico de 64 pm, e o íon Mn(III), com raio iônico de 66 pm, são considerados adequados para a coordenação ao centro da porfirina [28].

Baseado no estudo do emprego catalítico destes complexos a espécie intermediária ativa aceita, a partir de diferentes estudos envolvendo diferentes técnicas espectroscópicas, em reações de epoxidação envolvendo diferentes substratos e oxidantes, é uma espécie de alta valência denominada oxo-metal-porfirina. Por exemplo, para complexos de manganês(III) a espécie intermediária denominada oxo-Mn(V) porfirina foi isolada e caracterizada por diferentes técnicas espectroscópicas [18, 29-32]. Essas espécies de valência alta, por serem deficientes em elétrons, são capazes de capturar elétrons reagindo com os alcenos, sob um mecanismo concertado, para a formação de epóxidos (Figura 6) [33-35].

A formação da espécie catalítica ativa envolve o uso de oxidantes como o iodossilbenzeno (PhIO), que pode transferir, com facilidade e eficiência, o átomo de oxigênio aos compostos metaloporfirínicos levando a espécie catalítica de alta valência. A facilidade e eficiência com que este processo ocorre está relacionada, no caso do PhIO ao fato de este doador de oxigênio conter somente um átomo de oxigênio e possuir um bom grupo de saída (*leaving group*). Em contra partida, quando é utilizado, por exemplo, um oxidante contendo dois átomos de oxigênio (por exemplo, ligação peroxo, no H_2O_2), há dois modos de clivagem da ligação O-O (homolítica ou heterolítica) e isso pode fazer com que a reação se processe por mecanismos diferentes levando a formação de produtos distintos [34].

O mecanismo pelo qual uma reação de oxidação envolvendo metaloporfirinas ativadas pode se processar após a formação da espécie cataliticamente ativa está exemplificado na Figura 6. Neste mecanismo a espécie cataliticamente ativa ($Mn^V=O$) ataca a dupla ligação do alceno, transferindo o átomo de oxigênio, formando assim um anel de 3 membros correspondente ao epóxido de interesse (Figura 6) [34].

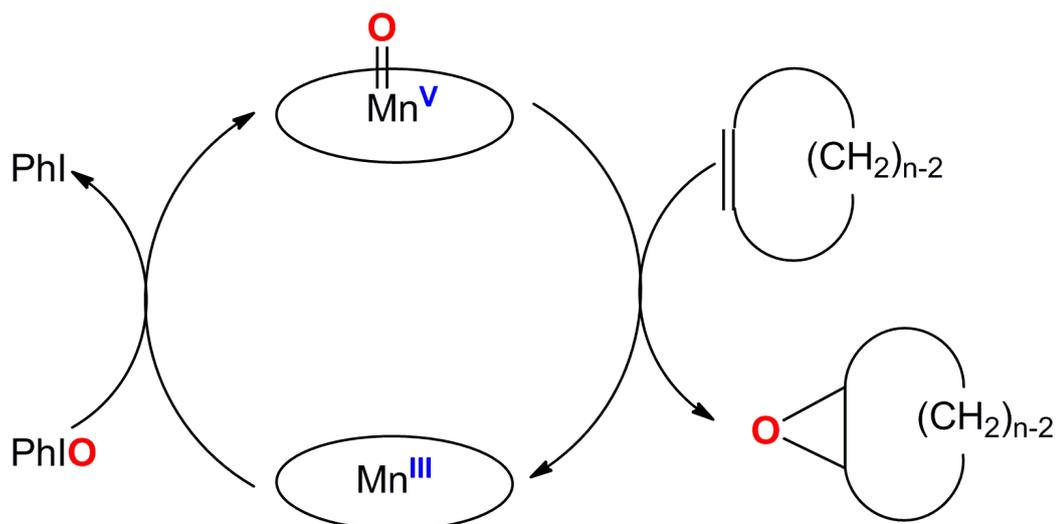


Figura 6: Proposta de mecanismo para a formação da espécie de alta valência e mecanismo concertado de epoxidação envolvendo espécies de manganês(III) porfirinas como catalisadores [34].

Ainda na oxidação de olefinas, existe a possibilidade de reações secundárias acontecerem via mecanismo radicalar denominada oxidação alílica (Figura 7). No ataque da espécie $\text{oxo}=\text{Mn}(\text{V})$ ao substrato, pode haver competição entre os grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ do alceno levando à formação de outros produtos, como cetona e álcool. O mecanismo se processa a partir da abstração do átomo de hidrogênio do grupo metileno pela espécie cataliticamente ativa dando origem ao radical alílico e este pode se associar a diferentes espécies levando aos produtos alílicos [35].

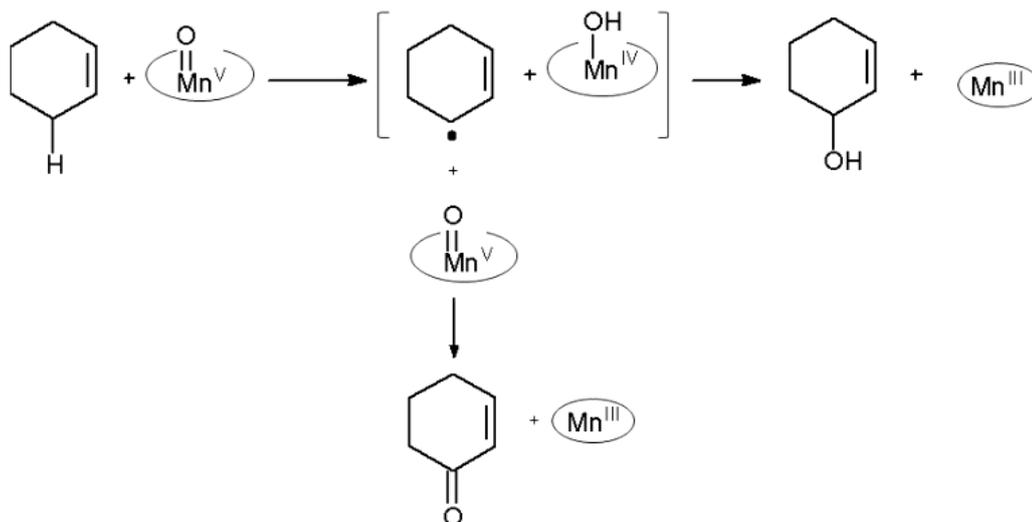


Figura 7: Proposta de mecanismo da oxidação para formação de produtos alílicos [33].

Ferro(III) porfirinas podem ser altamente ativas na epoxidação de olefinas, no entanto a eficiência e seletividade para o produto epóxido frente a outros possíveis produtos (como, por exemplo, os compostos alílicos) nem sempre são comparáveis aos resultados obtidos com manganês(III) porfirinas, a menos que as reações ocorram em condições otimizadas para as diferentes estruturas de porfirinas.

Traylor e colaboradores [36] mostram que porfirinas eletrodeficientes, que são aquelas que apresentam substituintes eletronegativos na estrutura do anel macrocíclico, principalmente nas posições *meso*, favorecem a eficiência das reações de epoxidação visto que a decomposição do catalisador é minimizada frente a oxidação do substrato e a espécie catalítica ativa é favorecida.

As metaloporfirinas usadas como catalisadores em processos catalíticos de fase homogênea são catalisadores eficientes em reações de oxidação, porém não possibilitam a reciclagem do catalisador além de, em muitos casos, mostrarem desativação total ou parcial do catalisador no meio de reação por processos destrutivos ou de outra natureza (formação de espécies inativas ou menos reativas tais como dímeros). Diante disto, a heterogenização das metaloporfirinas em sólidos insolúveis tem se mostrado uma via interessante de pesquisa tanto para promover maior resistência à efeitos desativantes do catalisador como tornar o processo

catalítico heterogêneo, propiciando a recuperação do catalisador e futuramente propiciando a viabilidade tecnológica desta família de catalisadores de oxidação.

1.3 Suportes inorgânicos para heterogenização de catalisadores

Os materiais híbridos são resultado da associação de diferentes compostos, por exemplo, um composto inorgânico (sílica, argila, dentre outros) e um composto orgânico (polímero, complexos ligantes, etc.) levando a uma nova fase com diferentes propriedades daquelas encontradas nos compostos que lhe deram origem [37]. Esses materiais híbridos têm sido intensamente pesquisados nos últimos anos por serem em muitos casos de fácil obtenção e possuírem vasta aplicação.

O interesse do nosso grupo nesse tipo de material envolve a interação de complexos porfirínicos em diferentes sólidos inorgânicos, de tal forma a obter um novo material híbrido com propriedades catalíticas inusitadas tais como seletividade e além disso propiciar a reutilização do catalisador visto ser o sólido resultante insolúvel no meio catalítico de reação [38].

Uma classe importante de compostos inorgânicos frequentemente utilizados na preparação de materiais compósitos e materiais híbridos orgânico-inorgânico são os hidróxidos duplos lamelares (HDL) [39-41].

Os HDL são materiais compostos por empilhamento de lamelas que estão ligadas entre si por forças fracas ou por ligações eletrostáticas com íons presentes na estrutura interlamelar. A seguir, esta classe de compostos será melhor detalhada.

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Os primeiros relatos sobre a síntese dos hidróxidos duplos lamelares são encontrados no começo do século XX por Feiknecht [42,43]. No seu experimento, Feiknecht reagiu soluções dos sais de metais em estado de oxidação II e III com uma base, obtendo um sólido branco [42,43].

Os HDL, também conhecidos como argilas aniônicas, possuem uma estrutura derivada do mineral brucita ($Mg(OH)_2$). Na sua estrutura, as lamelas são carregadas positivamente contendo metais coordenados às hidroxilas (Figura 8). O

mineral resultante possui lamelas separadas por uma distância basal e para manter a eletroneutralidade, o domínio interlamelar deve ser ocupado por um número adequado de ânions, geralmente hidratados. Estes compostos são representados pela fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} pode ser um íon dos metais Mg, Ni, Co, Zn ou Cu e M^{3+} pode ser um íon dos metais Al, Cr ou Fe. Na fórmula representativa “A” é o ânion interlamelar com carga m^- [41-44].

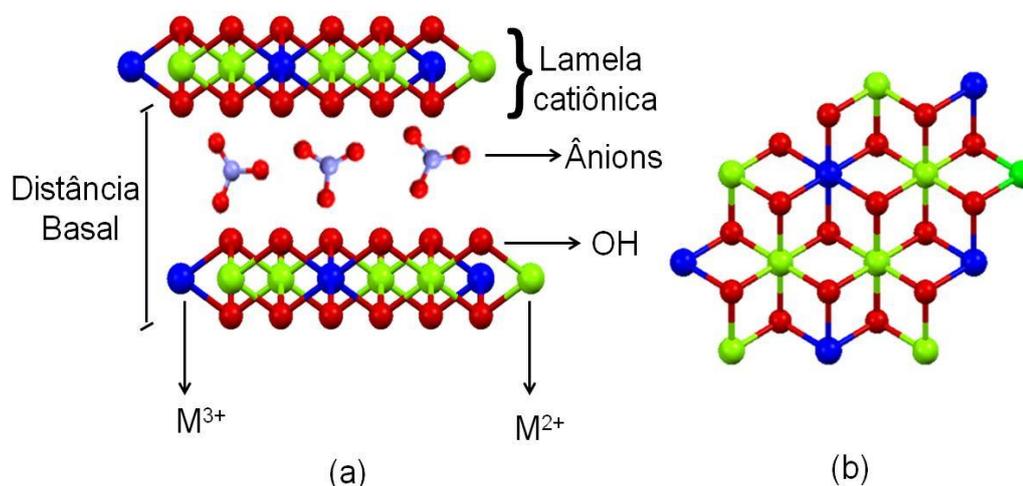


Figura 8: Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela.

A variação da razão molar entre os cátions di e tri valentes nos HDL (M^{2+}/M^{3+}) ocorre em uma faixa de 1 a 6 e, na fórmula geral, essa faixa corresponderia a variação de $0,14 \leq x \leq 0,5$, entretanto, estudos recomendam que a faixa ideal para se obter um material puro e cristalino seria na faixa de $0,2 \leq x \leq 0,34$ correspondente à 2 e 4 (M^{2+}/M^{3+}) [43]. Essa variação é um fator determinante na densidade de carga na lamela do HDL, uma vez que a substituição de alguns cátions bivalentes por cátions trivalentes na preparação do HDL dá origem ao excesso de carga positiva presente nas camadas. Alterando-se a razão entre M^{2+}/M^{3+} , muda-se o grau em que a lamela está positivamente carregada, visto que uma baixa razão M^{2+}/M^{3+} implicará em lamelas altamente carregadas positivamente [45-47].

As células unitárias dos HDL são normalmente hexagonal, com exceção da razão $M^{2+}/M^{3+} = 1$ (célula unitária é ortorrômbica). Ao ser analisado pela técnica

de difração de raios X de pó, é observado para o HDL um padrão típico nos planos de difração para esta família de sólido. Os planos basais ($00l$) são relacionadas ao empilhamento das lamelas, as reflexões ($hk0$) estão relacionadas à organização da estrutura no interior das lamelas e as reflexões ($0kl$) são relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra [45-47]. Pela ordem de empilhamento no sistema hexagonal é possível obter três polítipos que se diferem na distância interplanar (Figura 9):

- 3R: distância entre as lamelas igual a $c/3$; encontrado na grande maioria dos HDL naturais ou sintéticos;
- 2H: distância entre as lamelas igual a $c/2$; raro de ser encontrado e geralmente está associado à formação em altas temperaturas e pressões [42,46] e;
- 1H: distância entre as lamelas igual a c ; difícil de ser encontrado e está associado à HDL altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânions sulfato [45,46].

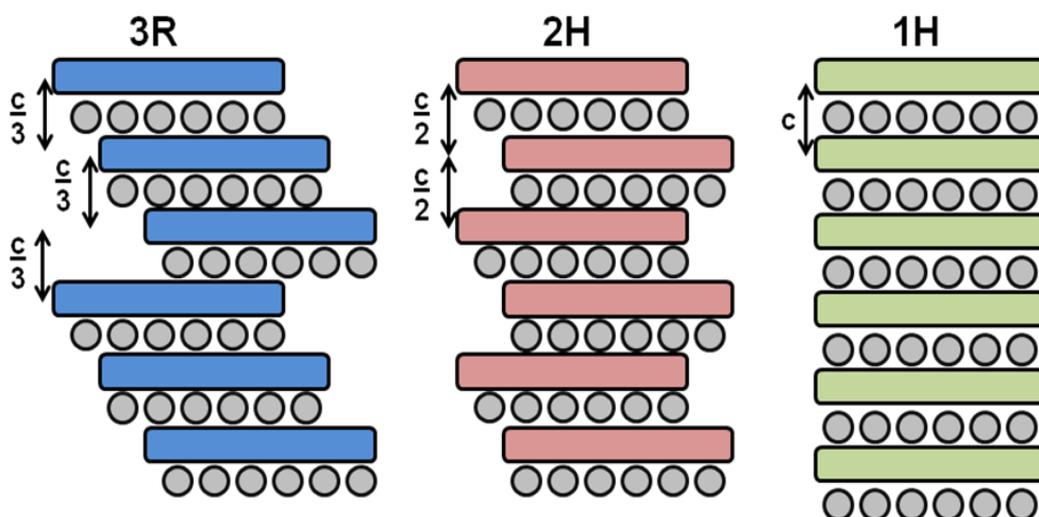


Figura 9: Polítipos 3R, 2H e 1H para os HDL .

Os ânions intercalantes dos HDL mais comuns preparados são aqueles bivalentes (carbonato ou sulfato) ou monovalentes (hidróxido, cloreto ou nitrato). A natureza desses íons intercalantes, como por exemplo sua carga e o seu tamanho, irá influenciar na formação de um HDL quanto a ele ser mais ou menos estável com

relação aos processos de troca iônica. Por exemplo, um HDL intercalado com íons NO_3^{1-} será mais susceptível a troca iônica que um HDL intercalado com íons CO_3^{2-} [43,45].

Pesquisas envolvendo o controle de pH foram realizadas afim de se mostrar a dependência do pH com a formação dos HDL (Figura 10). Determinadas faixas de pH apresentam cristais de HDL bem ordenados para uma determinada composição. Este estudo foi realizado envolvendo vários valores de pH, obtendo-se faixas de valores onde ocorre a formação de HDL [45].

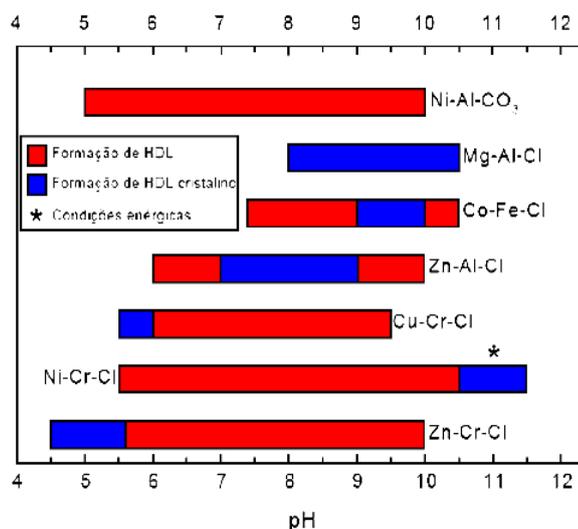


Figura 10: Faixas de pH para a obtenção de alguns HDL [43].

Apesar de não serem facilmente encontrados na natureza, em laboratório os HDL são facilmente obtidos e a sua síntese em geral é de baixo custo. Sua aplicação é bastante abrangente na química, por exemplo, como agentes trocadores de íons [48], adsorventes [49], catalisadores [50], aplicações biológicas e medicinais [51], ou como retardantes de chamas [52].

1.4 Sistema a ser estudado

Estudos recentes realizados pelo nosso grupo e outros pesquisadores revelaram que a imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos, tais como os HDL, tem levado a catalisadores eficientes na oxidação de hidrocarbonetos. Essa imobilização parece evitar a desativação das espécies porfirínicas cataliticamente

ativas, inibindo a destruição oxidativa e também as interações bimoleculares que podem ocorrer em solução (catálise homogênea). Além disso, a imobilização se mostrou eficiente para a recuperação e re-uso do catalisador [39,41].

O nosso grupo de pesquisa vem investigando o processo de imobilização e funcionalização de compostos lamelares a fim de torná-los mais apropriados e adequados a ancoragem de espécies catalíticas como as metaloporfirinas. Esses estudos levaram a preparação de catalisadores imobilizados em compostos lamelares com seletividades diferenciadas, indicando uma possível interferência do suporte e do processo de imobilização de metaloporfirinas no desempenho catalítico destes compostos [14,16,39,41,53].

A modulação da seletividade de diferentes reações catalíticas vem despertando interesse da comunidade científica. Esta modulação pode ser conseguida por modificação do catalisador ou ainda empregando diferentes suportes estratégicos que serão tratados a seguir [54].

Cook e colaboradores [55] reportaram a seletividade pronunciada para o álcool terminal na oxidação do hexano por iodossilbenzeno, quando a reação foi catalisada pela porfirina [Mn(TTPPP)], [5,10,15,20-tetrakis(2',4',6'-trifenilfenilporfirina) manganês(III)]. A estratégia adotada pelos autores para essa seletividade distinta, está relacionada aos substituintes *meso* porfirínicos. O fato de esses substituintes serem volumosos e formarem espécies de cavidades acima e abaixo do plano porfirínico leva a um impedimento estérico acima e abaixo da superfície do plano do anel porfirínico, o qual dificulta a aproximação do substrato ao centro metálico de maneira aleatória e favorecendo a aproximação dos carbonos terminais, possibilitando apenas a oxidação nos carbonos primários.

Também é relatado na literatura por Nappa e Tollman [56] um catalisador baseado em metaloporfirina que apresenta seletividade para a oxidação do segundo carbono do alcano linear *n*-heptano. A estratégia catalítica dos autores se baseia no uso da metaloporfirina contendo grupos metóxi nos substituintes fenílicos das posições *orto* e *para* do anel da porfirina (Mn(TTMPP), [5,20,25,20-tetrakis(2',4',6'-trimetoxi-fenilporfirina) manganês(III)]).

A heterogenização das espécies catalíticas pode promover seletividades distintas daquelas apresentadas em meio homogêneo, tornando o sistema catalisador/suporte um artifício na obtenção de produtos inusitados.

Em recentes trabalhos desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa foi observada eficiência e seletividade excepcional em reações de oxidação, quando foram usados como catalisadores da reação uma ferroporfirina de segunda geração ([*meso* tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) ferro(III)] - [Fe(TDFSP)]) heterogenizada em diferentes suportes baseados em compostos lamelares [15,16].

Na a oxidação do cicloocteno, essa metaloporfirina, em meio homogêneo, apresentou 12% de rendimento para a formação de ciclooctenóxido. Quando imobilizada em caulinita modificada com grupos silanois (3-APTS: aminopropiltriétoxisilano), teve sua eficiência aumentada para 97% [57].

Foi verificado que, independente do suporte ou de imobilização (catálise heterogênea), essa metaloporfirina apresenta seletividade para o produto álcool em relação ao produto cetona, quando o cicloexano é empregado como substrato da reação. Tal seletividade é semelhante a observada quando o composto é usado em solução (catálise homogênea) [58]. No entanto, recentemente foi observado que quando suportada em diferentes hidroxissais lamelares de diferentes composições, compostos estes que são semelhantes aos HDL [16] o rendimento da reação não é afetado pela diferença de composição do suporte. No entanto a seletividade para o álcool ou para a cetona é alterada drasticamente. Observa-se maior seletividade para a formação do álcool ao se utilizar o composto lamelar hidroxinitrato de zinco como suporte da metaloporfirina [15] e ao se utilizar o composto lamelar hidróxido de zinco observa-se uma maior seletividade para a cetona.

Este pequeno exemplo de mudança de composição do suporte interferindo na seletividade e algumas vezes na eficiência catalítica dos compostos imobilizados, sugere que o suporte pode ter um papel mais protagonista na catálise além de ser apenas um meio de imobilizar e recuperar o catalisador. Sendo assim mais estudos sobre a influência do suporte nos catalisadores heterogenizados ainda são necessários.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar diferentes HDL no que se refere a sua composição química, visando estudar as influências desta variável no processo de imobilização (heterogenização) de metaloporfirinas (Figura 11) e no desempenho catalítico que os sólidos resultantes possam apresentar em processos heterogêneos de reações de oxidação de substratos orgânicos.

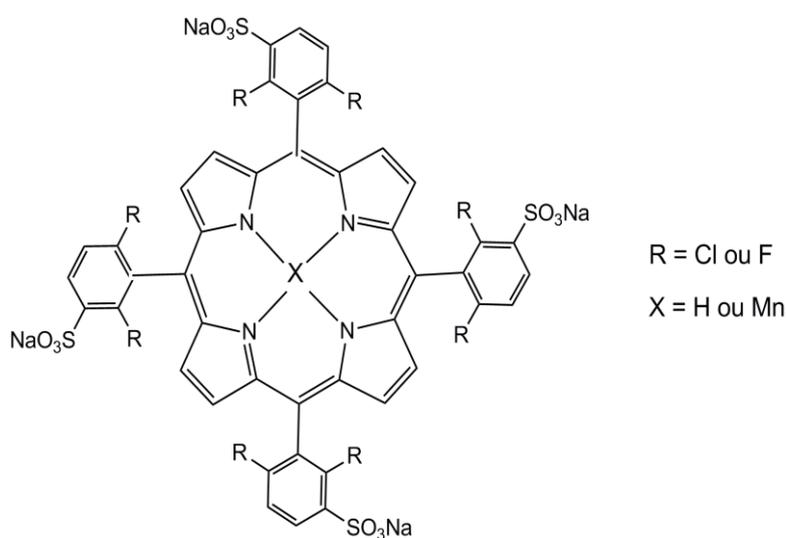


Figura 11: Estruturas das porfirinas utilizadas neste trabalho.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar as porfirinas base livre [H₂(TDCSPP)] e [H₂(TDFSP)] e os respectivos complexos de manganês(III) (Figura 12).

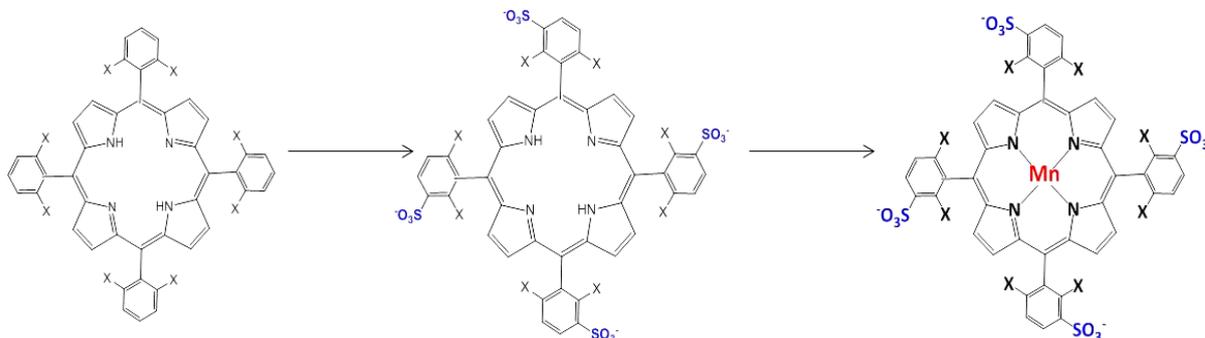


Figura 12: Etapas representativas para obtenção da manganês(III) porfirina (X= Cl ou F).

- Sintetizar e caracterizar diferentes hidróxidos duplos lamelares (HDL) variando sua composição química, tais como: cátions divalentes (M^{2+} =Mg e Zn), diferentes razões molares (M^{2+}/Al = 2/1, 3/1 e 4/1) e diferentes ânions intercalantes (CO_3^{2-} e NO_3^-) (Figura 13).

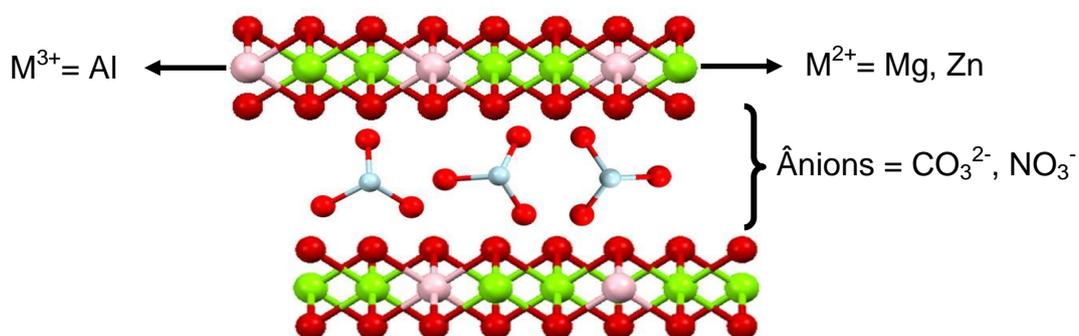


Figura 13: Estrutura genérica de um HDL 2:1($M^{2+}:M^{3+}$).

- Imobilizar manganês(III) porfirinas nos HDL preparados (Figura 14).
 - Investigar a influência das diferenças estruturais dos HDL na imobilização do complexo.
 - Avaliar a influência da estrutura do suporte no desempenho catalítico dos sólidos preparados pela interação da manganês(III) porfirina e diferentes HDL.

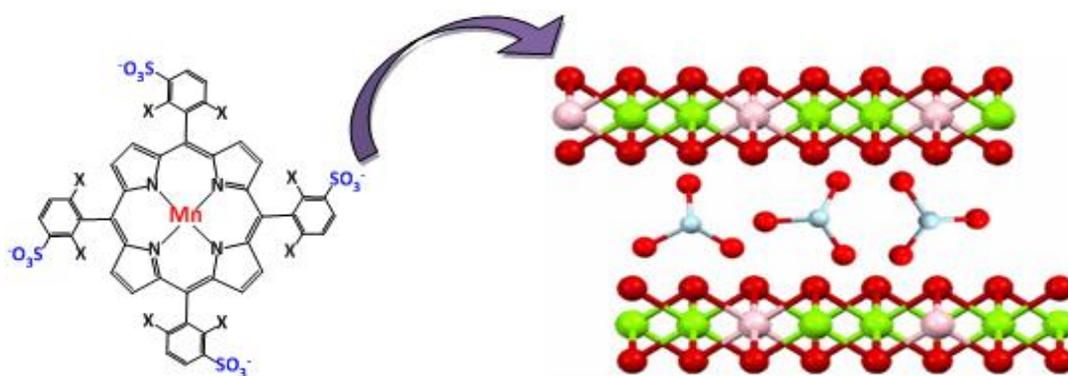


Figura 14: Ilustração da imobilização de manganês(III) porfirina no suporte HDL.

3. MATERIAIS

3.1 Reagentes

Foram utilizados reagentes e solventes com grau comercial ou analítico sendo empregados sem tratamento prévio ou tratados quando necessário.

Composto – Marca (pureza)

Acetato de manganês(II) tetra-hidratado – CRQ (99%)

Acetona – Synth (99,5%)

Acetonitrila – Merck (99,9%). Foi armazenada em frasco escuro a 5 °C e desaerada antes do uso.

Ácido sulfúrico – FM (95,0%)

Brometo de potássio – Aldrich (99%)

Carbonato de sódio – Vetec

Cicloocteno – Aldrich. Purificado em coluna de alumina neutra e armazenados em frasco escuro a 5 °C e desaerados antes do uso.

Diclorometano – Merck (99 %).

Hidróxido de sódio – Vetec (98%)

Iodosilbenzeno (PhIO) – Sintetizado em nosso laboratório por meio da hidrólise alcalina do iodosilbenzeno diacetato a partir do método descrito por Sharefkin [59]. A determinação da sua pureza (~99 %) foi efetuada por titulação iodométrica [60] e o produto estocado a 5 °C ao abrigo da luz.

Metanol – Nuclear (99,8%).

Nitrato de alumínio nona-hidratado – Vetec (98%)

Nitrato de magnésio hexa-hidratado – Vetec (98%)

Nitrato de zinco hexa-hidratado – Vetec (98%)

n-octanol – Aldrich. Foi utilizado sem tratamento prévio após ter sua pureza confirmada por CG.

Peneiras moleculares de 3 e 4 Å – Merck. Utilizada para a secagem de solventes. Foram previamente ativadas em mufla a 300 °C por um período de 3 h e mantidas em dessecador a vácuo até o uso.

Porfirinas base livre – [H₂(TDFPP)] (*meso* tetrakis-2,6-difluorfenilporfirina) e [H₂(TDCPP)] (*meso* tetrakis-2,6-diclorofenilporfirina) foram sintetizadas e purificadas em nosso laboratório [16, 57].

Resina sephadex SPC-25 (40-120 μ) – Aldrich.

Sílica-gel – Acros Organics 0,035-0,070 mm

Sílica-gel G – Acros

Tampão pH 7,0 e 4,0 – Cromato produtos químicos.

Em todos os procedimentos experimentais utilizou-se, quando necessário, água destilada ou bidestilada em equipamento Elga.

3.2 Aparelhos e dispositivos de pequeno porte utilizados

Banho de ultrassom – Ultrasonic Cleaner – 1450 USC – UNIQUE

Balança analítica digital – Ohaus, carga máxima 160 g, d = 0,0001 mg

Bomba a vácuo – Primar 10⁻⁴ torr

Célula espectrofotométrica – Quartzo com caminho óptico de 1,0 e 0,50 cm

Centrífuga – 4000 rpm Centribio

Estufas – 50 e 80 °C Neuoni

Evaporador rotatório – Quimis

Manta de aquecimento e agitação – Quimis

pHmetro – Digimed

Destilador – Quimis e Elga.

3.3 Caracterizações instrumentais

Nos procedimentos experimentais desse trabalho foram utilizadas as técnicas descritas a seguir:

Espectroscopia eletrônica na região do ultra violeta e visível (UUVIS) – Os espectros eletrônicos foram obtidos de forma qualitativa em soluções da amostra dissolvidas em diclorometano ou metanol. Os espectros foram registrados nos espectrofotômetros disponíveis no departamento de química UFPR (Hewlett

Packard- 8452A-Diode Array e UVVIS Varian Cary 100) em células de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico, entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Para aquisição dos espectros da amostra sólida, foram adicionadas uma determinada quantidade do sólido e uma gota do óleo mineral Nujol e em seguida macerados com o auxílio de um pistilo. Sucessivamente estas misturas homogêneas foram transferidas para uma placa de quartzo, e sob esta, colocou-se uma outra placa, deixando a mistura entre as placas. Para a determinação do tempo de imobilização, fez-se o uso de uma célula de quartzo especial (Figura 15), acompanhando a reação de imobilização por UVVIS de 30 em 30 minutos até não haver mais mudanças espectrais no sobrenadante da reação. Por fim determinou-se o tempo de imobilização para que houvesse 100% de imobilização do complexo MP1 no sólido de HDL1, levando ao composto denominado MP1-HDL1.

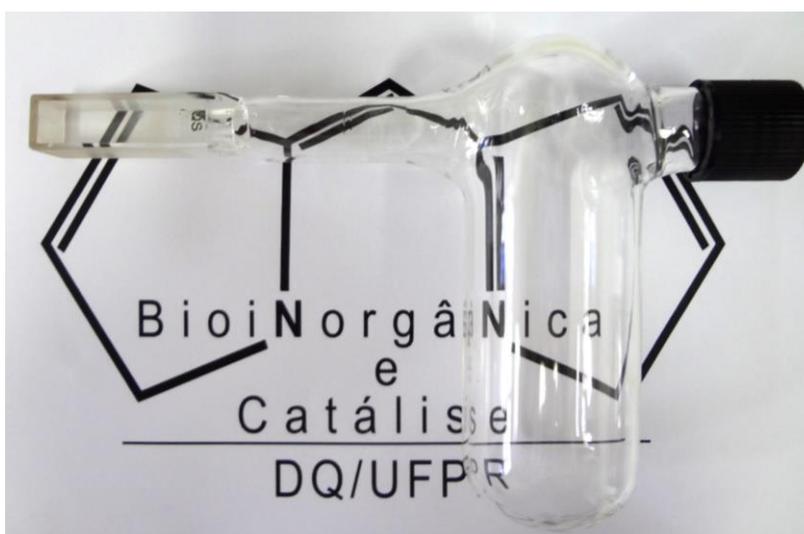


Figura 15: Célula de quartzo especial, idealizada e feita (*“homemade”*) para a determinação quantitativa de absorvidade molar dos compostos estudados, bem como outros usos.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) – As análises por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas em pastilhas de KBr (1% de amostra) em um espectrofotômetro BIO-RAD, 3500 GX, na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , disponível no Departamento de Química da UFPR. A amostra a ser analisada foi preparada a partir dos sólidos secos, juntamente com o KBr, utilizando um almofariz e um pistilo, no qual os dois sólidos foram macerados até o

sólido tornar-se homogênea. A mistura foi comprimida e empastilhada para posterior coleta do espectro, que foi adquirido com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 ciclos.

Difratometria de raios X de pó (DRX) – As análises por difratometria de raios X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 30 kV e 40 mA (radiação $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1,5418\text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na geometria Bragg-Bretano de θ - 2θ (disponíveis no departamento de física e no de química da UFPR). As amostras foram depositadas sobre uma placa de vidro.

Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) – Medidas de RPE foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas e acondicionadas em tubo de quartzo. Os espectros foram obtidos à temperatura 77 K, em espectrômetro Bruker ESP 300E na banda X (aproximadamente 9,5GHz).

Análise cromatográfica - A quantificação dos produtos de reação catalítica foi realizada por cromatografia gasosa no equipamento Agilent modelo 6850 disponível no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química. Cerca de $0,6\text{ }\mu\text{L}$ da solução resultante da reação de oxidação foi injetado no cromatógrafo. A análise quantitativa foi feita por padronização interna com *n*-octanol.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H – Os espectros de RMN foram obtidos no espectrofotômetro BRUKER Modelo DRX 200 MHz; 4,7 Tesla NMR, disponível no Departamento de Química da UFPR. A amostra para a análise foi preparada em um tubo específico para RMN. Foram pesadas aproximadamente 3,0 mg da amostra seca dissolvida em aproximadamente $500\text{ }\mu\text{L}$ de metanol ou clorofórmio deuterado, com posterior coleta do espectro. Os deslocamentos químicos (em ppm) foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS).

Análise Térmica – As análises térmicas foram feitas pelo laboratório LACTEC-UFPR e processadas em um equipamento de análises térmicas simultâneas STA,

marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter utilizando a faixa de aquecimento de 20-1000 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C/ min e atmosfera de N₂.

Adsorção e desorção de nitrogênio (B.E.T.) – As medidas de área superficial específica e porosidade foram determinadas utilizando o equipamento NOVA 1000, marca Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas a 150 °C por 2 horas, utilizando uma massa média de 0,6 g.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Os materiais obtidos foram caracterizados no centro de microscopia eletrônica CME-UFPR em um equipamento FEI Quanta 450 FEG. Os sólidos foram depositados sobre uma fita de cobre que posteriormente foi metalizada com ouro.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) – As análises de MET foram realizadas no centro de microscopia eletrônica CME-UFPR em um equipamento JEOL JEM 1200EX-II com o microscópio operando em 120 ou 80 kV. Previamente, os materiais foram postos em suspensão de acetona e recolhidas com a ajuda de uma pipeta de Pasteur e depositadas sobre grades específicas para a análise.

4. MÉTODOS

4.1 Sulfonação das porfirinas base livre [H₂(TDCPP)] e [H₂(TDFPP)] para obtenção das respectivas porfirinas base livre [H₂(TDCSPP)] e [H₂(TDFSPP)]

Para proceder a sulfonação da porfirina base livre [H₂(TDCPP)], partiu-se do composto previamente preparado e caracterizado pelo grupo e já utilizado em trabalhos anteriores [16,58]. A porfirina foi preparada seguindo a metodologia de Lindsey e/ou de Gonsalves (Figura 16) [61,62].

A sulfonação da porfirina base livre foi realizada a partir do procedimento descrito por Turk [63] com adaptações [57]. Uma massa da porfirina [H₂(TDCPP)] (0,227 mmol - sólido roxo) foi transferida para um balão de haste alta e sob agitação magnética onde adicionou-se lentamente 4 mL de ácido sulfúrico concentrado, resultando em uma solução verde escura. A solução foi mantida sob refluxo (180 °C) e agitação magnética por 7 horas. Em seguida, desligou-se o aquecimento e a agitação foi mantida por mais 42 horas a temperatura ambiente dentro da capela. Após isso, neutralizou-se a solução pela adição lenta de solução aquosa de NaOH (~1 mol L⁻¹) até pH próximo de 7. Observou-se uma precipitação intensa de um sólido marrom que foi filtrado sendo o sólido então lavado exaustivamente com H₂O e em seguida seco em estufa. Posteriormente, o sólido foi dissolvido em metanol e novamente filtrado e seco por rota-evaporação. Obteve-se 0,110 g do sólido seco (74% de rendimento).

A porfirina base livre [H₂(TDFPP)] foi também sulfonada utilizando-se metodologia semelhante obtendo-se o sólido [H₂(TDFSPP)] com rendimento de 82%.

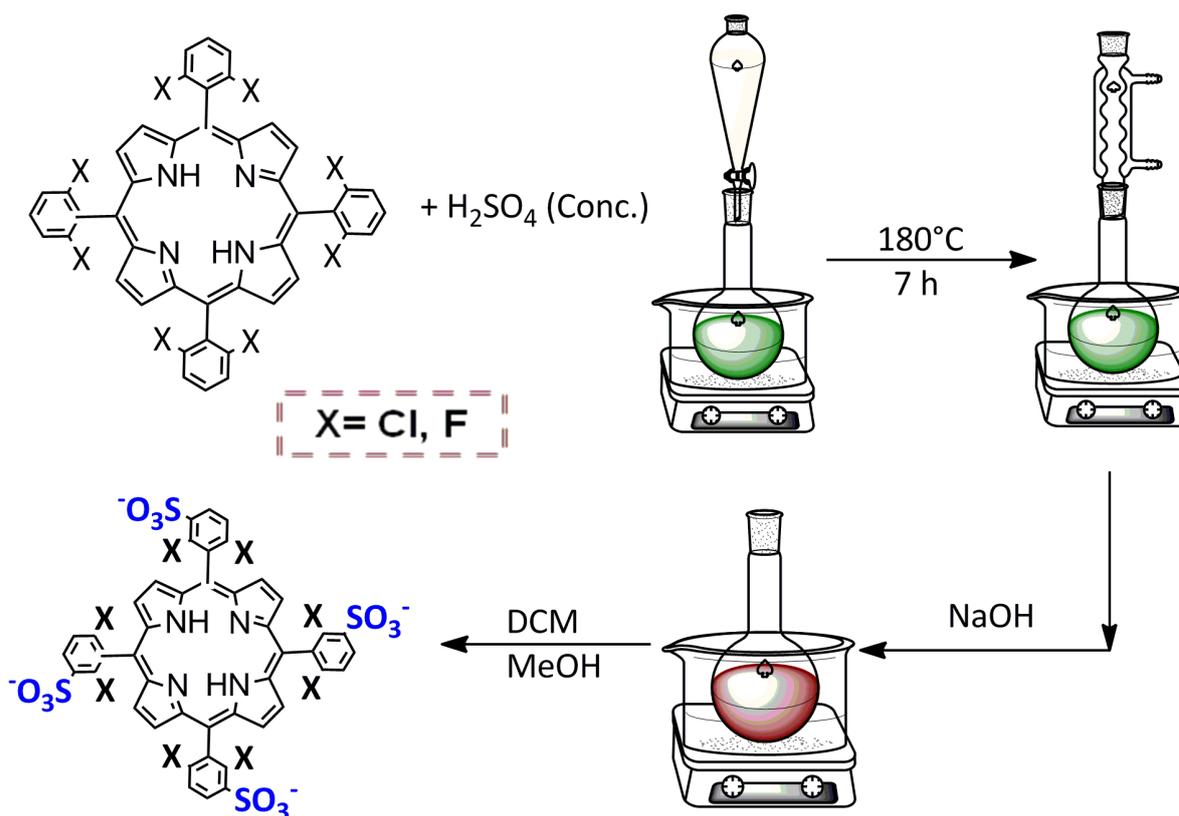


Figura 16: Representação esquemática da preparação das porfirinas base livre sulfonadas.

4.2 Metalação e purificação das porfirinas base livre $[\text{H}_2(\text{TDFSP})]$ e $[\text{H}_2(\text{TDCSP})]$ com íons de Manganês(III)

As porfirinas base livre $[\text{H}_2(\text{TDFSP})]$ (153 mg) e $[\text{H}_2(\text{TDCSP})]$ (132 mg), foram metaladas com íons de manganês(III) utilizando como material de partida o $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (excesso de 10 vezes mol/mol em relação a porfirina) em refluxo, na mistura de solventes metanol:ácido acético 1:4 (20 mL de metanol que foi usado para solubilizar melhor a porfirina e 80 mL de ácido acético) [64]. Todo o processo de metalação foi periodicamente acompanhado por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS), pela observação das bandas obtidas [65]. O tempo de refluxo foi de 8 horas (Figura 17). O sólido obtido em cada processo de metalação foi seco pela evaporação dos solventes e, realizou-se a purificação das manganês(III) porfirinas preparadas utilizando a cromatografia em coluna.

Em uma coluna de vidro (1,0 cm de diâmetro) preenchida com resina (40-120 μ - Sephadex - SPC-25) (17 cm de altura de resina na coluna) adicionou-se a

solução aquosa da metalação da porfirina. A coluna foi eluída com água e coletou-se a primeira solução corrida, sendo observado um sólido escuro retido na coluna. A solução contendo a porfirina metalada foi secada em roto-evaporador e o sólido obtido foi analisado por EPR. Após registrar o espectro de EPR da amostra seca, verificou-se que não houve sucesso da purificação, visto que o espectro indicou ainda presença de íons Mn^{2+} remanescentes do reagente de partida. Optou-se por continuar a purificação em coluna cromatográfica preenchida com sílica (21 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro) utilizando metanol como fase móvel. A solução metanólica da porfirina foi posta na coluna e coletou-se a primeira fração, seguida da secagem em roto-evaporador. Tornou-se a registrar o espectro de EPR e não se observou sinais de manganês(II), foi obtido um espectro EPR silencioso indicando que o composto estava livre desse íons e somente a manganês(III) porfirina estava presente no material analisado [66-68]. Devido a perdas de massa durante o processo, não foi possível determinar o rendimento da reação.

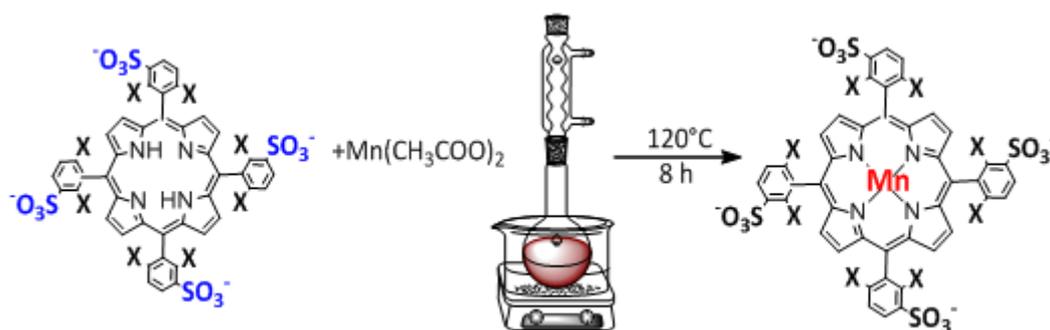


Figura 17: Processo para obtenção das porfirinas metaladas com íons de Mn^{3+} .

4.3 Preparação de hidróxidos duplos lamelares (HDL)

A) Preparação de HDL intercalados com íons carbonato

A síntese dos HDL contendo o íon carbonato como íon intercalante ($Mg/Al-CO_3$ e $Zn/Al-CO_3$) foi realizada utilizando-se o método da coprecipitação a pH crescente (Figura 18) [45, 58].

Utilizaram-se diferentes massas dos sais dos metais precursores de tal forma a estabelecer relações de proporções em quantidade de matéria dos metais ($M^{2+}:M^{3+}$) da ordem de 2:1, 3:1 e 4:1.

Para os HDL interalados com íons carbonato, preparou-se a solução dos sais em água destilada.

Todas as sínteses realizadas para a obtenção desses HDL seguiram o mesmo procedimento experimental básico. Desta forma, será descrita detalhadamente somente a primeira síntese (logo abaixo); já para as outras preparações, serão especificadas somente as quantidades utilizadas de reagentes e informação com relação ao tempo de reação e pH inicial e final.

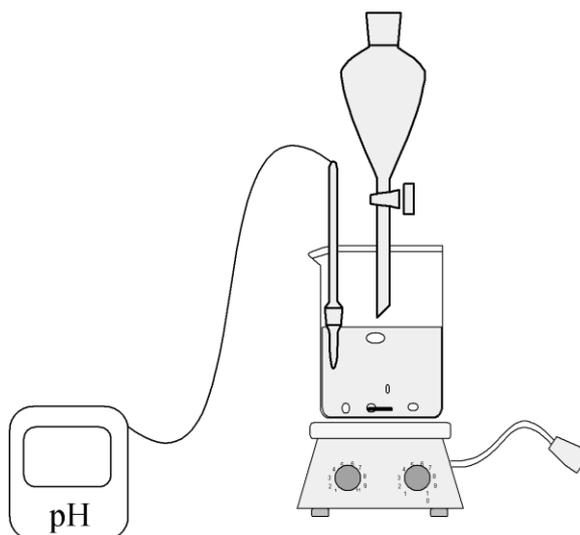


Figura 18: Ilustração da aparelhagem usada para obtenção do HDL-CO₃.

B) Síntese do HDL na proporção 2:1 (Mg:Al)

Em balões volumétricos de 100 mL, preparou-se soluções aquosas dos sais, adicionando-se 14 ou 15 g do sal Mg(NO₃)₂ e 9,35 g do sal Al(NO₃)₃ em balões distintos.

Para o preparo da solução do sal Na₂CO₃, usou-se balão volumétrico de 250 mL e cerca de 26 g do sal.

Em um béquer de 500 mL (Figura 18), foram adicionadas as soluções dos sais dos metais e lentamente sobre estas, foi gotejada a solução de Na₂CO₃ com a ajuda de um funil de adição, sob agitação magnética. Com a adição da solução desse sal observou-se a precipitação lenta de um sólido branco. Acompanhou-se a reação com o auxílio de um eletrodo de vidro acoplado a um potenciômetro (pHmetro) previamente calibrado. A adição da solução de Na₂CO₃ foi interrompida

quando não se observou mais mudanças no pH. O tempo de adição da solução de carbonato foi de 2 horas e 30 minutos. No final da reação observou-se uma produção do sólido branco intensa. A variação média de pH observada no processo foi de 2,70 (inicial) até 8,0 pH (constante e final). Em seguida a suspensão foi deixada em repouso (envelhecimento) por 24 horas, na capela a temperatura ambiente. Após esse período, o sólido formado foi separado da fase líquida por centrifugação e lavado várias vezes com água destilada até que o pH do sobrenadante fosse neutro (medido por fita universal). O sólido branco obtido foi seco em estufa a 60 °C à vácuo.

C) Síntese do HDL na proporção 3:1 e 4:1 (Mg:Al)

No caso da síntese do HDL na proporção 3:1, foram empregados a solução dos metais 21, 21g do sal $Mg(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. O tempo de adição da solução da base foi de 2 h e a variação do pH foi de 2,6 (inicial) e 9,0 (final).

Para a síntese do HDL na proporção 4:1, as quantidades empregadas de sal foram 28,13 g do sal $Mg(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. O tempo de adição da solução Na_2CO_3 foi de 2,5 h e a discrepância dos valores do pH foi de 2,6 (inicial) e 8,2 (final).

D) Síntese do HDL na proporção 2:1 e 3:1 (Zn:Al)

Este procedimento foi muito semelhante ao descrito acima para a preparação dos HDL de Mg como íon divalente. Porém, neste caso foi usado como sal doador de íons M^{2+} o sal $Zn(NO_3)_2$.

No procedimento envolvendo a síntese do HDL na proporção 2:1 (Zn:Al), foi utilizado 15,52 g do sal $Zn(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. A reação de adição da solução de Na_2CO_3 se processou durante 2,1 h e a variação do pH foi de 2,4 (inicial) e 6,7 (final).

Na síntese do HDL de relação 3:1 (Zn:Al) foi empregada as seguintes quantidades: 23,23 g de do sal $Zn(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. A adição da solução base foi de 2,3 h e a variação do pH foi de 2,3 (inicial) e 7,1 (final).

E) Nomenclatura adotada para os sólidos de HDL preparados

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura adotada neste trabalho para todos os sólidos obtidos na síntese dos HDL intercalados com íons carbonato.

Tabela 1: Nomenclatura adotada para os sólidos e HDL obtidos e intercalados com íons carbonato

Mg/Al-CO₃	Mg:Al (proporção em quantidade de matéria)	Zn/Al-CO₃	Zn:Al (proporção em quantidade de matéria)
HDL1	2:1	HDL4	2:1
HDL2	3:1	HDL5	3:1
HDL3	4:1		

F) Preparação de HDL intercalados com íons nitrato

A síntese dos HDL contendo o íon nitrato como íon intercalante (Mg/Al-NO₃ e Zn/Al-NO₃) foi realizada de maneira semelhante à síntese dos HDL descrita anteriormente.

Nesta metodologia, foi preciso um tratamento da água bidestilada usada para dissolver os sais. Foi necessária a fervura e desaeração dessa água para eliminar vestígios de CO₂ dissolvidos como possível fonte contaminante de íons carbonato, além da lavagem das pastilhas de NaOH para eliminar resquícios de íons carbonato presentes na superfície das pastilhas.

Para a preparação de diferentes HDL foram usadas diferentes massas dos sais para se obter compostos com distintas proporções em quantidade de matéria (M²⁺:M³⁺) na razão de 2:1, 3:1 e 4:1. Para isto foram usadas soluções aquosas dos sais.

A execução da síntese para a obtenção de todos os sólidos de HDL foi realizada seguindo o mesmo procedimento experimental básico (Figura 19). Por isso, será descrita detalhadamente somente a primeira síntese (logo abaixo) enquanto que, para a obtenção dos outros sólidos de HDL serão especificadas

somente as quantidades usadas de reagentes e informação com relação ao tempo de reação e pH inicial e final.

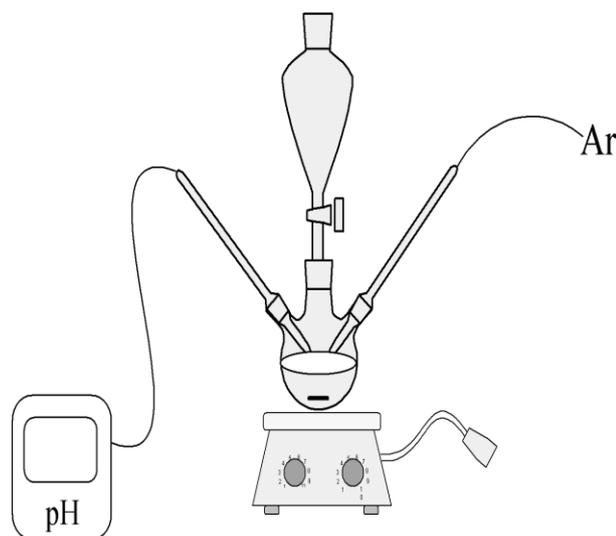


Figura 19: Ilustração da aparelhagem usada para obtenção do HDL-NO₃.

G) Síntese do HDL na proporção 2:1 (Mg:Al)

Foram preparadas previamente soluções aquosas dos sais de partida, em diferentes balões volumétricos de 100 mL, usando 14,1 g do sal Mg(NO₃)₂ e 9,35 g do sal Al(NO₃)₃.

Para a solução aquosa de NaOH, pesou-se 10 g do sólido e adicionou-se a um balão volumétrico de 250 mL.

Em um balão de 3 bocas de 500 mL (Figura 19), foram adicionadas as soluções dos sais dos metais e acoplou-se ao balão um potenciômetro (pHmetro), uma linha de argônio e um funil de adição. Esse sistema foi vedado com fita teflon na tentativa de manutenção da atmosfera inerte de argônio no seu interior. Lentamente, sobre a solução dos sais, foi gotejada a solução de NaOH com a ajuda do funil de adição. A reação foi monitorada com o auxílio do potenciômetro (pHmetro) previamente calibrado. A adição da solução de NaOH foi interrompida quando não se observou variação no pH. O tempo de adição da base foi de 3 horas, sendo observado neste tempo a formação de um sólido branco. A variação do pH observada no experimento foi de 2,70 (inicial) até 9,0 pH (constante e final).

A suspensão foi posta em repouso (envelhecimento) por 24 horas. Em seguida, ela foi centrifugada e o sólido obtido lavado várias vezes com água destilada até que o pH do sobrenadante fosse neutro (medido com uma fita universal). O sólido branco obtido foi seco em estufa a 60 °C à vácuo.

H) Síntese do HDL na proporção 3:1 e 4:1 (Mg:Al)

Para a realização da síntese na proporção 3:1 (Mg:Al), seguiu-se a mesma metodologia mostrada acima e foram utilizadas as seguintes massas: 21,2 g do sal $Mg(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. O tempo de reação foi de 2,5 h e o pH inicial foi de 2,3 e o final de 8,6.

No experimento envolvendo a síntese na proporção 4:1 (Mg:Al) usou-se 28,0 g do sal $Mg(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. A adição da base foi feita em 2,1 h e o pH inicial foi de 2,5 e o final de 8,1 .

I) Síntese do HDL na proporção 2:1, 3:1 e 4:1 (Zn:Al)

O procedimento para esta síntese ocorreu de forma semelhante ao já reportado, substituindo-se o sal de magnésio pelo sal de $Zn(NO_3)_2$.

Para a obtenção do sólido na proporção 2:1, foi usado 15,5 g do sal $Zn(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. A adição da solução de NaOH foi de 2,2 h e o pH inicial foi de 2,3 e o final foi de 6,9.

O sólido obtido na proporção 3:1, foi preparado usando-se 23,3 g do sal $Zn(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. A finalização da adição da solução de NaOH foi após 2,5 h e o pH inicial foi de 2,5 e o final foi de 7,0.

Na síntese do sólido na proporção 4:1, empregou-se 31,1 g do sal $Zn(NO_3)_2$ e 9,35 g do sal $Al(NO_3)_3$. O tempo de adição da solução de NaOH foi de 2 h e o pH inicial foi de 2,4 e o final foi de 6,7 .

J) Nomenclatura adotada para os sólidos de HDL preparados

A Tabela 2 apresenta a nomenclatura adotada para todos os sólidos obtidos na síntese dos HDL intercalados com íons nitratos.

Tabela 2: Nomenclatura adotada para os sólidos obtidos intercalados com íons nitrato.

Mg/Al-CO ₃	Mg:Al (proporção em quantidade de matéria)	Zn/Al-CO ₃	Zn:Al (proporção em quantidade de matéria)
HDL6	2:1	HDL9	2:1
HDL7	3:1	HDL10	3:1
HDL8	4:1	HDL11	4:1

4.4 Imobilização da [Mn(TDFSPP)] (MP1) nos sólidos de HDL

Utilizou-se a metaloporfirina tetrasulfonada para a imobilização no suporte visto ser apropriada a este tipo de imobilização, apresentando 4 cargas negativas periféricas no anel porfirínico que podem interagir facilmente com as lamelas do HDL carregadas positivamente.

Os sólidos de HDL previamente preparados foram utilizados como suporte para a imobilização da [Mn(TDFSPP)]. A metodologia padrão utilizada neste processo de imobilização pode ser exemplificada como descrito a seguir (Figura 20).

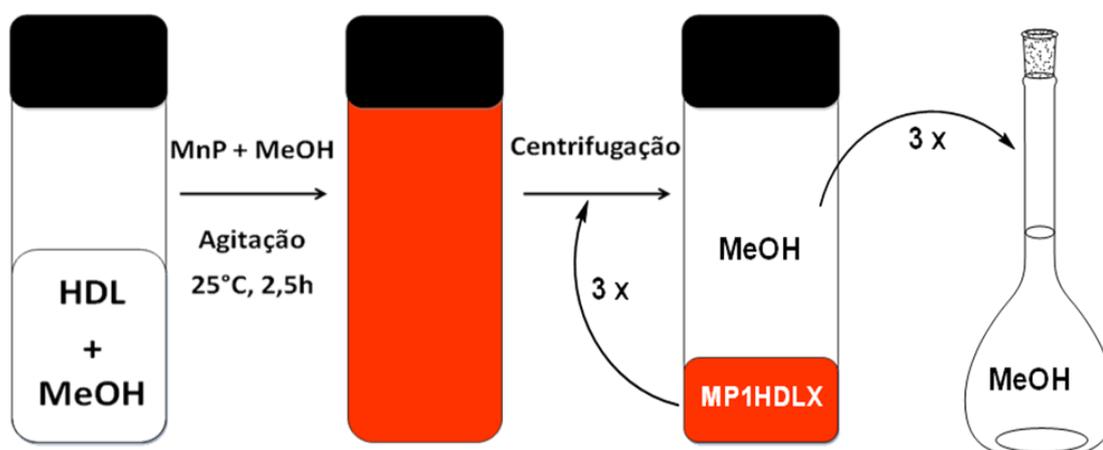


Figura 20: Representação das etapas de imobilização da MP1 nos sólidos de HDL.

Preparou-se uma suspensão do sólido de HDL em metanol (~750 mg/10 mL) onde o solvente foi adicionado lentamente ao sólido sob agitação para se ter uma dispersão adequada (Figura 21a) [57]. Sob a suspensão obtida, adicionou-se lentamente 10 mL uma solução metanólica de [Mn(TDFSPP)] ($\sim 3,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) (Figura 21b) deixando a suspensão (Figura 21c) sob agitação magnética por aproximadamente 2 horas e 30 minutos em banho de água para não ocorrer mudanças da temperatura ($\sim 24^\circ\text{C}$). Após esse tempo, observou-se a mudança de cor do sólido de branco para laranja (para todos os sólidos obtidos com os diferentes HDL preparados), sendo que o sobrenadante de todas as reações tornaram-se incolores (Figura 21d).

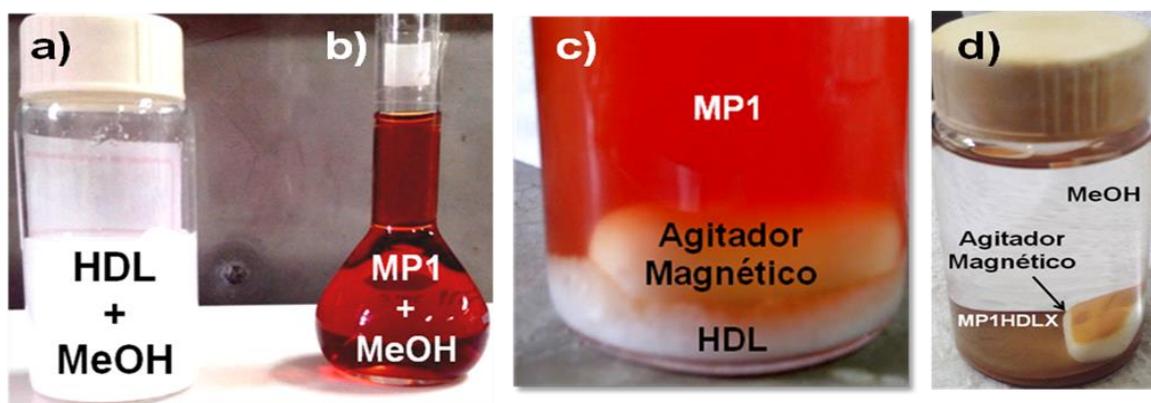


Figura 21: Imagem fotográfica da preparação experimental utilizada: a) suspensão do sólido HDL em um frasco de vidro, b) solução metanólica da MP1 em um balão volumétrico de 10 mL, c) frasco de vidro contendo a solução metanólica da MP1 e a suspensão do HDL no instante inicial do processo de imobilização (sem agitação magnética) e d) do frasco de vidro com o sólido resultante (MP1HDLX) após o processo de imobilização e centrifugação.

Recolheu-se o sobrenadante em um balão de 100 mL e o sólido foi centrifugado e lavado 3 vezes com metanol. Os sólidos obtidos foram secos em estufa e os sobrenadantes foram analisados por espectroscopia na região do UVVIS.

Os sólidos resultantes da imobilização da manganês(III) porfirina nos diferentes sólidos de HDL preparados receberam a denominação de MP1HDLX

onde MP1 refere-se a manganês(III) porfirina [Mn(TDFSP)] e X refere-se ao HDL preparado e nomeados na Tabela 1 e Tabela 2.

4.5 Reação de catálise

Em um frasco de 2 mL, pesou-se cerca de 20 mg de cada sólido MP1HDLX (X variando de 1 a 11) e cerca de 1,3 mg de iodossilbenzeno (PhIO) (a massa de PhIO correspondente a relação em quantidade de matéria catalisador: oxidante aproximadamente 1:50).

A mistura de sólidos foi mantida sob atmosfera de argônio por 15 minutos e em seguida adicionou-se 420 µL de solvente (mistura acetonitrila:diclorometano, ACN:DCM, na proporção 1:1 v/v) previamente desaerada e 80 µL de substrato (cicloocteno) previamente desaerado e purificado em coluna de alumina. A reação foi conduzida sob atmosfera inerte de argônio, agitação magnética, temperatura ambiente e ao abrigo da luz por 1 hora. Após esse período, adicionou-se 50 µL do inibidor de reação (solução saturada de sulfito de sódio preparada em acetonitrila). O sobrenadante da reação foi extraído para um balão volumétrico de 2,0 mL e o sólido de reação foi lavado com 200 µL de metanol e por fim com 600 µL (3x 200 µL) da mistura de solventes (ACN:DCM, 1:1v/v).

Posteriormente, completou-se o volume dos balões com a mistura de solventes contendo extratos de lavagem. Retirou-se uma alíquota (500 µL) do volume de 2,0 mL e adicionou-se a 20 µL de uma solução de padrão interno (n-octanol). A solução foi analisada por cromatografia gasosa.

Para fins comparativos, realizou-se a reação de oxidação do cicloocteno utilizando somente a metaloporfirina (MP1-[Mn(TDFSP)]), complexo não imobilizado no HDL (catálise homogênea), adotando-se o mesmo procedimento experimental descrito acima, porém não havendo necessidade da etapa de extração dos produtos de reação visto não se observar separação de fases.

Para averiguar a influência do suporte na catálise, realizaram-se reações controle (somente o HDL) empregando a mesma metodologia descrita acima.

As reações de oxidação foram realizadas na proporção de quantidade de matéria de 1:50:5000 (catalisador/oxidante/substrato), condição determinada pelo grupo em sistemas semelhantes para a catálise do tipo heterogênea e do tipo homogêneo [57].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sulfonação das porfirinas base livre [H₂(TDCPP)] e [H₂(TDFPP)]

Na reação de sulfonação das porfirinas base livre [H₂(TDCPP)] e [H₂(TDFPP)], espera-se ocorrer à substituição eletrofílica dos átomos de hidrogênio das posições *meta* dos grupamentos fenílicos presentes nas quatro posições *meso* do macrocíclico porfirínico [63]. Isto pode ser explicado, pois nesses substituintes fenílicos há grupos eletronegativos (os halogênios) em posição *orto*, deixando os átomos de hidrogênio que ocupam as posições *meta* mais ácidos, portanto, mais reativos e susceptíveis à sulfonação nesta posição.

A confirmação da sulfonação se dá principalmente pela diferença de solubilidade das porfirinas. A porfirina não sulfonada é facilmente dissolvida em solventes apolares como diclorometano e a porfirina sulfonada não é solúvel em solventes apolares, sendo solúvel em solventes polares como a água ou metanol.

Os espectros de UVVIS apresentaram bandas de absorção típicas de porfirinas base livre (Figura 22). Os espectros das porfirinas [H₂(TDCPP)] e [H₂(TDFPP)] assim como das porfirinas sulfonada [H₂(TDCSPP)] e [H₂(TDFSPP)] não apresentaram diferenças significativas (Figura 22) como era esperado, já que a adição desses substituintes no anel fenílico do macrocíclico não altera em energia os orbitais moleculares da porfirina. Observam-se quatro bandas de absorção entre 500 nm e 650 nm correspondem as bandas Q e uma intensa banda na região de 400 nm denominada banda Soret [2,6,9].

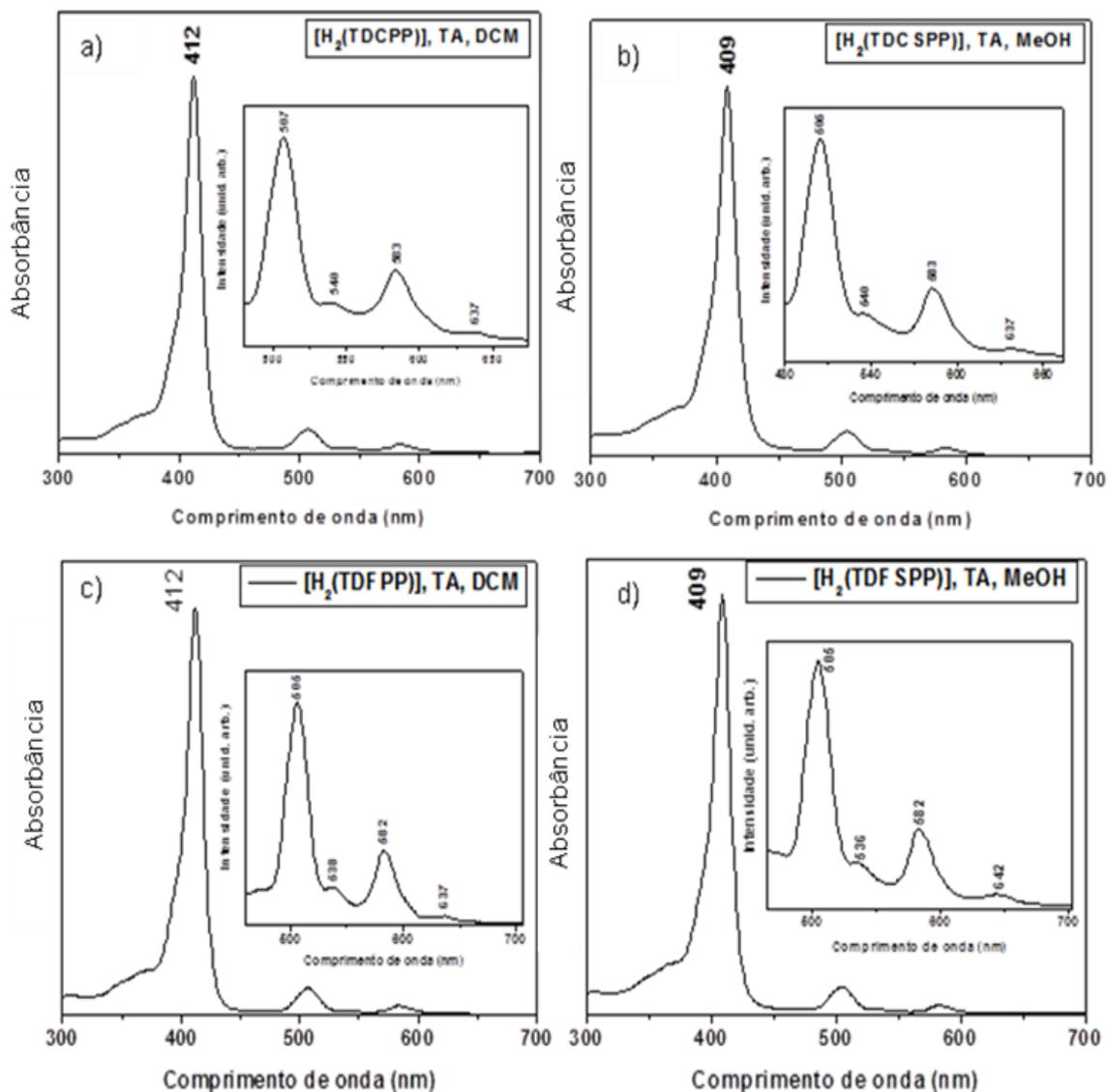


Figura 22: Análise de espectroscopia eletrônica na região do UVVIS das porfirinas base livre: a) e c) porfirinas não sulfonadas e b) e d) após o processo de sulfonação. Foi utilizado como solvente para as porfirinas base livre não sulfonadas DCM e para as sulfonadas MeOH.

Os espectros de infravermelho (FTIR) das porfirinas base livre antes e após processo de sulfonação, mostraram as vibrações características do esqueleto das porfirinas (Figura 23). Na Tabela 3 são apresentadas as atribuições tentativas das principais bandas observadas [69-70].

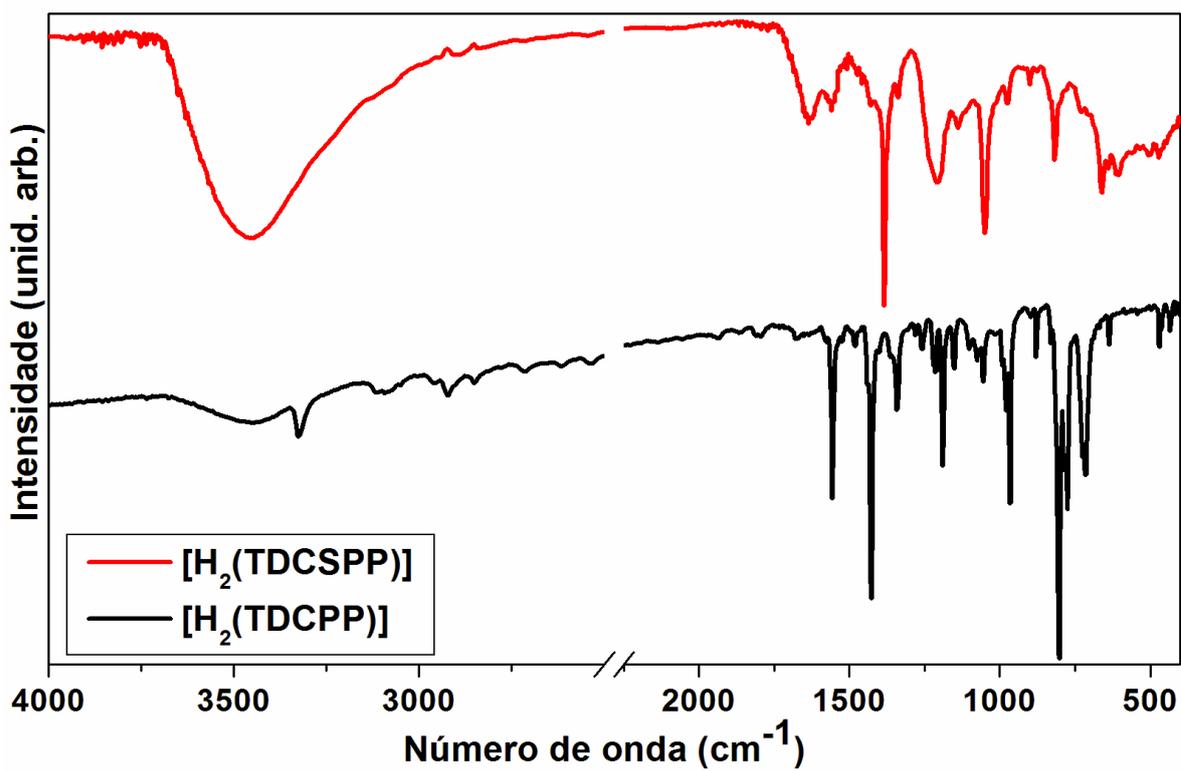
Na análise de FTIR, no produto da reação de sulfonação, observa-se a presença da banda em aproximadamente 1059 e 1133 cm^{-1} [69,70] referente às

vibrações S-O dos substituintes SO_3^{1-} confirmando a sulfonação dos anéis *meso*-fenilas substituintes na porfirina.

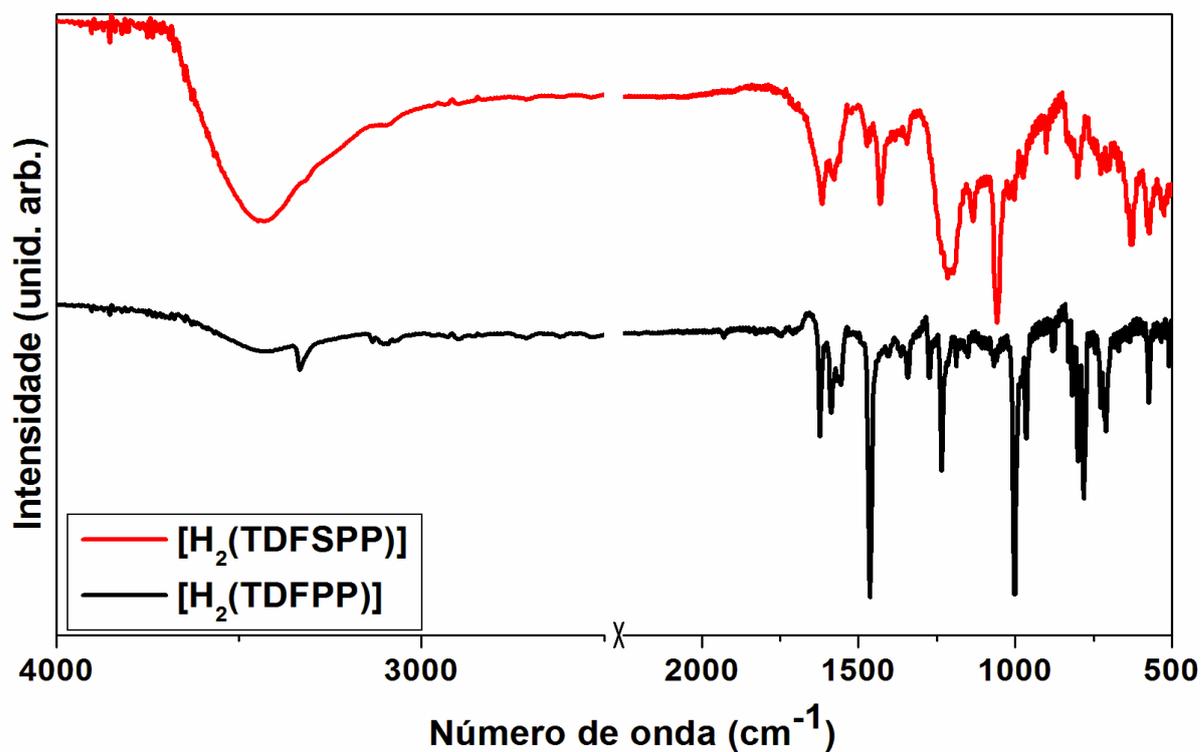
Tabela 3: Atribuição das principais bandas observadas nos espectros de infravermelho. Valores expressos em cm^{-1} [69,70].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
524	δ (C-H)- (fenilas)
729	γ ($\text{CR}'\text{R}''=\text{CHR CH}$)
793	γ ($\text{CH}=\text{CH trans CH}$)
901	ν (C=C)
1005	ν (C=C)
1052	* ν (S-O)
1139	* ν (S=O)
1223	δ (C-H)
1349	δ (C-N)
1384	* ν (S=O)
1427	δ ($\text{R}'\text{-CH-R}''$)
1579	ν (C=C)
2922	ν (C-H)- (pirróis)
3441	ν (N-H)

*Bandas relacionadas somente com a porfirina sulfonada, ν = vibração de estiramento; δ = deformação no plano e γ = deformação fora do plano.



(a)



(b)

Figura 23: Espectro de FTIR das porfirinas base livre e suas respectivas estruturas sulfonadas (a) [H₂(TDCPP)] e [H₂(TDCSPP)] e (b) [H₂(TDFPP)] e [H₂(TDFSPP)].

Turk e colaboradores [63]. reportam a análise de RMN como ferramenta fundamental para indicar a sulfonação do macrocíclico [$H_2(TDCPP)$]. Os estudos da integração dos picos de RMN obtidos por Turk indicaram que a substituição nos quatro anéis fenila da porfirina ocorreu somente em 75% dos átomos de hidrogênio na posição *para* enquanto que 25% ocorreu na posição *meta*

De acordo com os espectros de RMN 1H (Figura 24 a Figura 27), os deslocamentos observados nos picos registrados estão de acordo com o observado pelos pesquisadores.

Na análise da porfirina sulfonada [$H_2(TDCSPP)$] (Figura 26), observa-se um deslocamento dos picos para uma região de maior deslocamento químico quando comparado ao espectro da porfirina base livre (Figura 24). Tal resultado era esperado uma vez que se introduz grupos retiradores de elétrons (SO_3) na estrutura do macrociclo e com isso deve ocorrer deslocamentos dos picos referentes aos prótons do esqueleto porfirínico, pois o efeito indutivo destes grupos ocasiona a desblindagem dos núcleos de 1H . Portanto, os prótons na posição *para* do anel porfirínico sofrem uma maior perda de densidade eletrônica devido à presença dos grupos sulfonato na sua vizinhança [72]. O mesmo comportamento é observado para as porfirinas [$H_2(TDFPP)$] (Figura 25) e [$H_2(TDFSPP)$] (Figura 27) [71].

O espectro da porfirina base livre [$H_2(TDCPP)$] apresenta o sinal em $\delta = 8,67$ ppm correspondente ao hidrogênios β -pirrólicos, sinais na região de $\delta = 7,8$ à $7,7$ ppm, correspondentes aos hidrogênios da fenila e em $\delta = -2,49$ ppm, correspondente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio dos anéis pirrólicos. [63].

Para a porfirina sulfonada [$H_2(TDCSPP)$] (Figura 26), os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios β -pirrólicos estão aproximadamente em $\delta = 8,98$ ppm e aos hidrogênios da fenila estão entre $\delta = 8,51$ e $8,36$ ppm e $\delta = 7,58$ e $7,50$ ppm. O resultado da comparação das integrais na região dos hidrogênios dos anéis felínicos, sugerem que houve uma tetrassulfonação da porfirina visto que o valor da integral passa de 12 na porfirina base livre [$H_2(TDCPP)$] se comparado a $8,31$ observado na porfirina após a sulfonação [$H_2(TDCSPP)$].

A soma destes resultados de RMN sugerem que possivelmente houve a tetra substituição do anel porfirínico nas posições *orto* como já era esperado.

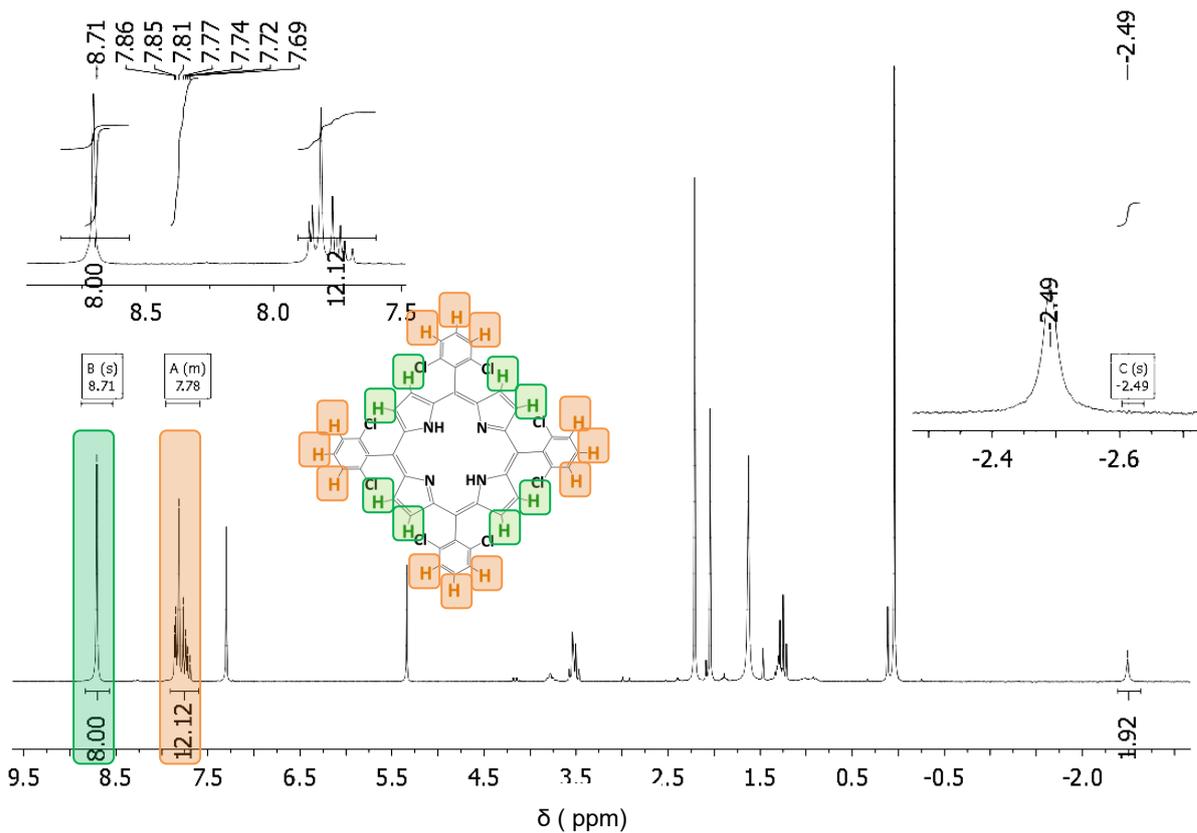


Figura 24: Espectro de RMN ^1H da porfirina $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$.

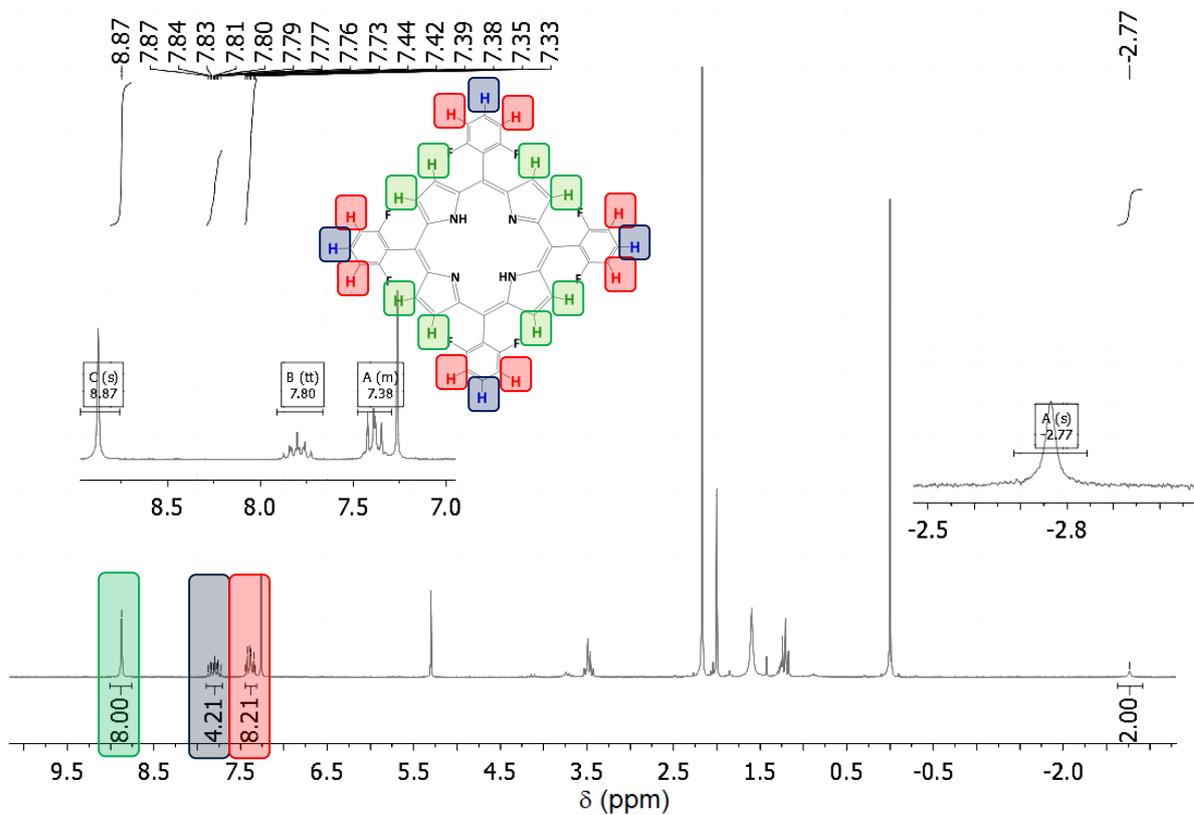


Figura 25: Espectro de RMN ^1H da porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$.

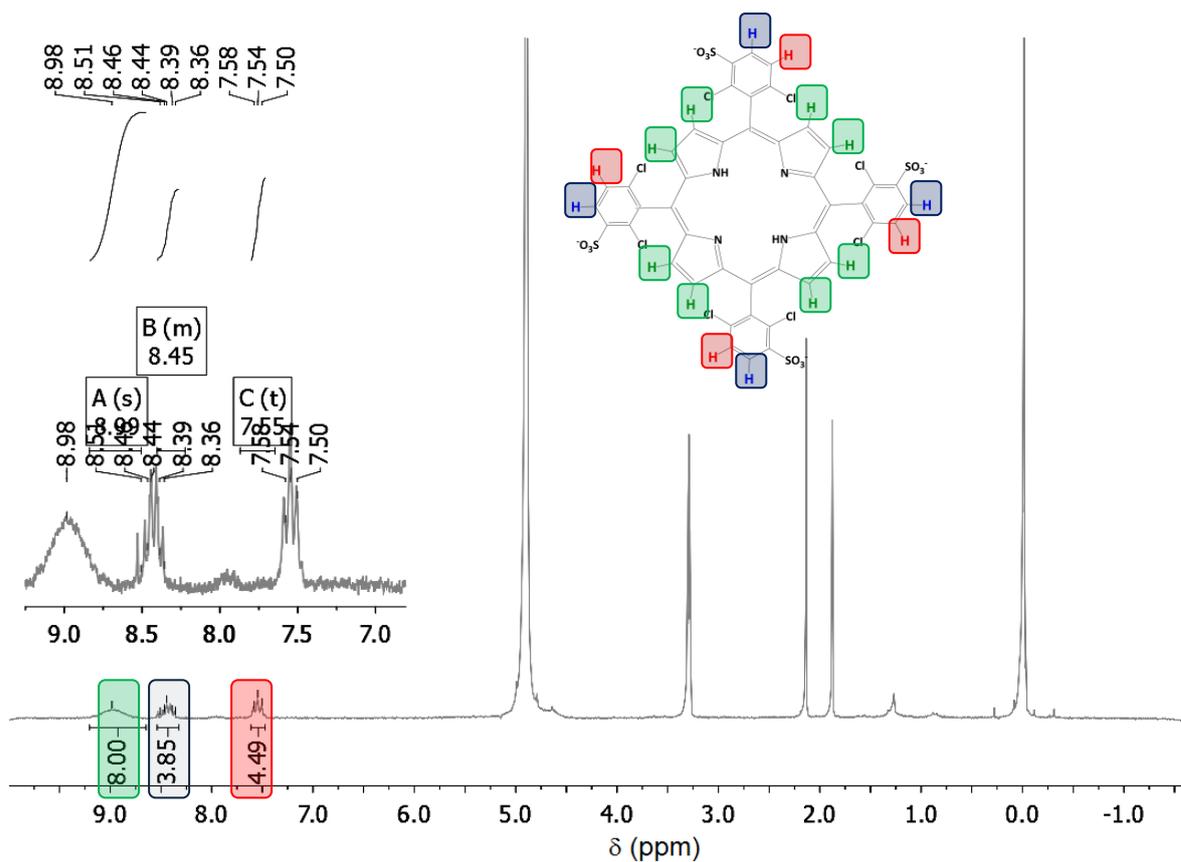


Figura 26: Espectro de RMN ^1H da porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$.

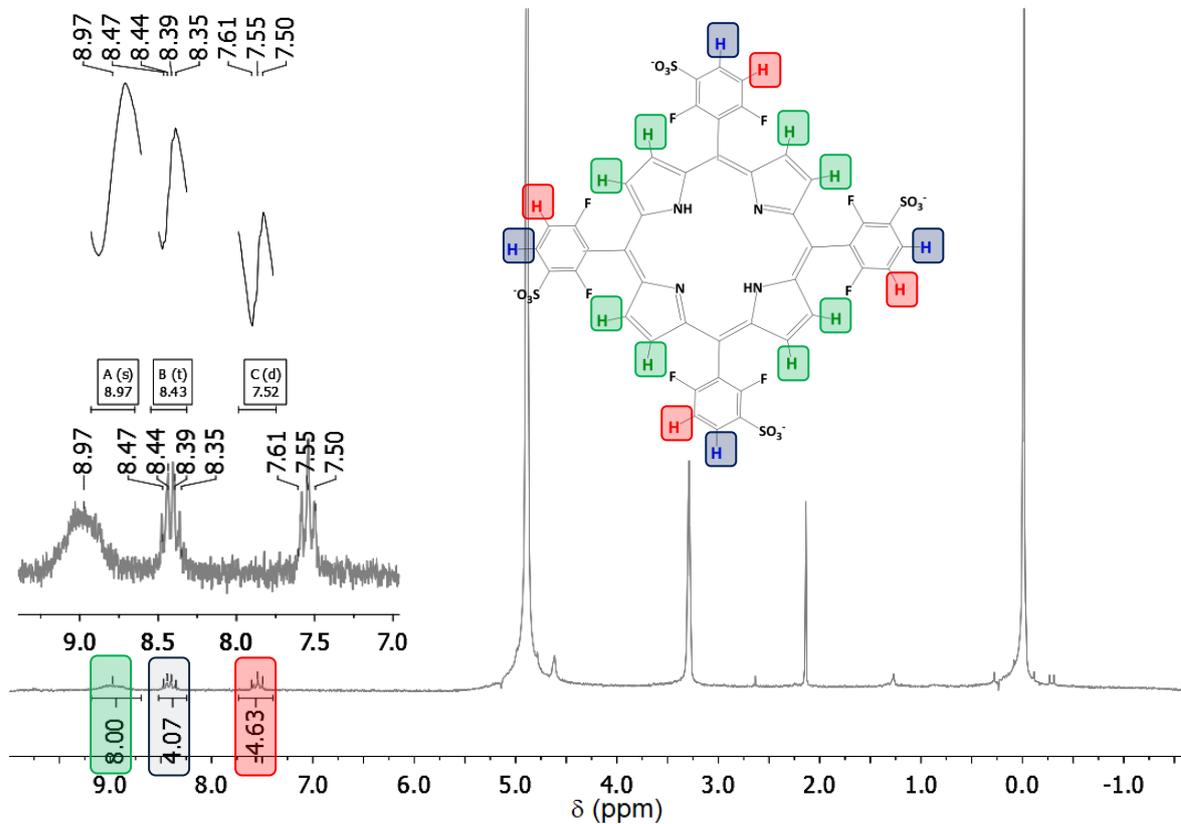


Figura 27: Espectro de RMN ^1H da porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDFSP})]$.

5.2 Metalação e purificação das porfirinas com íons de manganês(III)

O processo de metalação das porfirinas base livre [H₂(TDCSPP)] e [H₂(TDCSPP)] foi acompanhado por duas técnicas, a espectroscopia na região do UVVIS e a cromatografia em camada delgada (CCD).

A metalação pode ser confirmada por CCD (Figura 28) porque em geral as porfirinas base livre apresentam fluorescência vermelho-alaranjada ao serem expostas a radiação UV (300 nm). Ao ser inserido o íon metálico em sua cavidade elas podem perder esta fluorescência, dependendo do íon inserido [72, 73].

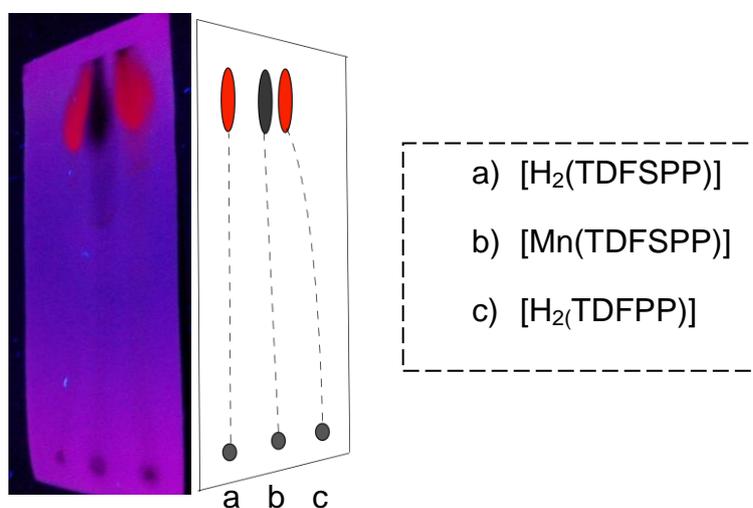


Figura 28: Foto da placa de CCD contendo alíquotas das porfirinas base livre (a) [H₂(TDFSP)], (c) [H₂(TDFPP)] (fluorescentes) e ([Mn(TDFSP)]) (mancha negra), sob a luz UV (300 nm). O composto resultante do processo de metalação da porfirina base livre [H₂(TDFPP)] com íons de manganês(III) não apresenta fluorescência como observado em (b). Devido a diferença de solubilidade das porfirinas, fez-se duas corridas. A primeira corrida cromatográfica foi utilizado o solvente diclorometano e na segunda foi usado metanol. O sentido da corrida na foto é de baixo para cima.

A fluorescência das porfirinas base livre é decorrente da excitação do elétron envolvendo as transições eletrônicas entre os estados singleto fundamental (¹A_{1g}) e excitado (¹E_u). Ao retornar para o estado fundamental, o elétron excitado emite um fóton, característico da fluorescência. Quando se insere um metal na cavidade do macrocíclico, ocorre a perda da fluorescência (exceção dos cátions

Mg(II), Zn(II), Cd(II), Sn(II) e Ba(II)) [70,71], proveniente do forte acoplamento spin-órbita dos complexos com íons metálicos paramagnéticos [73].

Realizou-se também o acompanhamento do processo de metalação pela espectroscopia na região de UVVIS. Registrou-se sucessivos espectros eletrônicos de alíquotas retiradas durante o processo de metalação em diferentes intervalos de tempo.

Observam-se diferenças significativas no espectro de UVVIS da porfirina base livre e da solução resultante do processo de metalação (Figura 29).

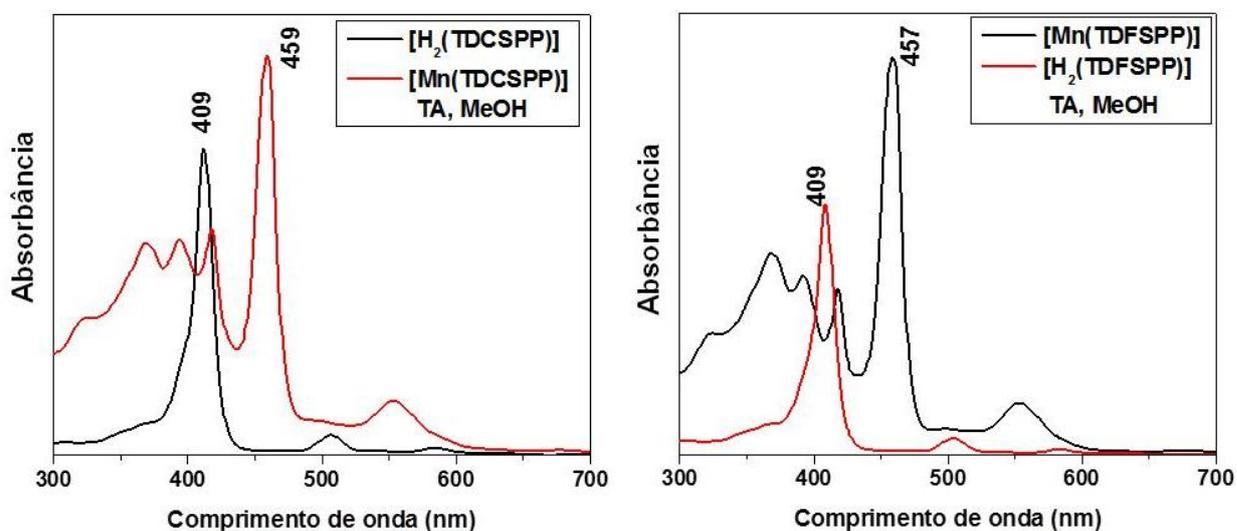


Figura 29: Espectros de UVVIS das porfirinas base livre [H₂(TDCSPP)] e [H₂(TDFSP)] antes e após o processo de metalação.

Um maior deslocamento batocrômico da banda Soret é característico da inserção do íon manganês(III) no macrocíclico. O íon manganês(III) possui um raio iônico de 65 pm que se insere perfeitamente na cavidade do anel porfirínico. Sendo assim os orbitais d do metal (d_{xz} e d_{yz}) interagem, compativelmente com relação a energia e a simetria, com os orbitais e_g^* (π) da porfirina, diminuindo consideravelmente a energia do orbital [10,73,74].

No espectro de UVVIS é observado também mudança de números das bandas Q de quatro na base livre para duas na porfirina metalada. Essa diminuição das bandas é devido à mudança de simetria ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$) dos compostos com a

inserção do metal na cavidade do macrocíclico de modo que algumas transições se tornem proibidas [9].

Nas metaloporfirinas pertencentes ao grupo de ponto D_{4h} , a banda Soret é atribuída a uma transição do orbital $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ e as duas bandas Q observadas, as transições do orbital $a_{2u} \rightarrow b_{2g}$ e $a_{2u} \rightarrow b_{3g}$ (Figura 5). As bandas na região de 350 à 420, são atribuídas a transições eletrônicas de transferência de carga ligante metal (TCLM) envolvendo os orbitais $a_{1u}(\pi)$, a_{2u} e $e_g(d\pi)$ [75,76].

O processo de purificação das metaloporfirinas foi realizado por cromatografia em coluna de resina trocadora de íons (Sephadex), utilizando-se água destilada como fase móvel. A purificação foi acompanhada por EPR.

Nos espectros de EPR das soluções resultantes da coluna de purificação de ambas as metaloporfirinas, observaram-se sinais referentes à presença do íon manganês(II) (Figuras não mostradas), indicando que os compostos resultantes das purificações das colunas ainda estavam contaminados pela presença do sal precursor da reação (acetato de manganês(II)). Por falta da resina Sephadex para continuar o processo de purificação por esta via, optou-se por continuar a purificação em coluna de sílica gel.

Os espectros de EPR resultantes da purificação das metaloporfirinas em coluna de sílica não apresentaram mais sinais de manganês(II) (EPR silencioso), indicando que as porfirinas estavam metaladas com íons de Mn(III) e estavam livres do íon Mn(II) (que é EPR ativo) [67].

O íon manganês(II) têm configuração eletrônica d^5 com momento angular de spin $S= 5/2$. Como no EPR as transições permitidas ocorrem com $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_l = 0$, é esperado para espécies mononucleares de manganês(II) seis linhas no espectro de EPR, sendo estas causadas por transições entre os estados com número quântico de momento magnético de spin ($m_s = \pm 1/2$) desdobrada pela interação hiperfina com o momento angular de spin nuclear de manganês ($^{55}\text{Mn} - I = 5/2$).

Por outro lado, íon Mn^{III} apresenta configuração d^4 com $S= 2$ e apesar disso, o cátion de manganês(III) não apresenta sinais de EPR em banda X devido ao desdobramento de campo zero. Em geral, em sistemas d^4 , com 4 elétrons desemparelhados, o desdobramento de campo zero é grande em consequência da pronunciada distorção Jahn-Teller [67,77,78].

5.3 Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Para a preparação dos HDL utilizou-se o método de co-precipitação a pH crescente pois trata-se de um procedimento simples em relação à outros métodos de síntese já descritos na literatura.[45].

Os valores de pH finais das sínteses de HDL encontraram-se na faixa ótima (pH de 7 à 9) para a formação dos HDL recomendado na literatura [45].

Após preparados e purificados, os sólidos de HDL foram inicialmente analisados por difração de raios X de pó (Figura 30).

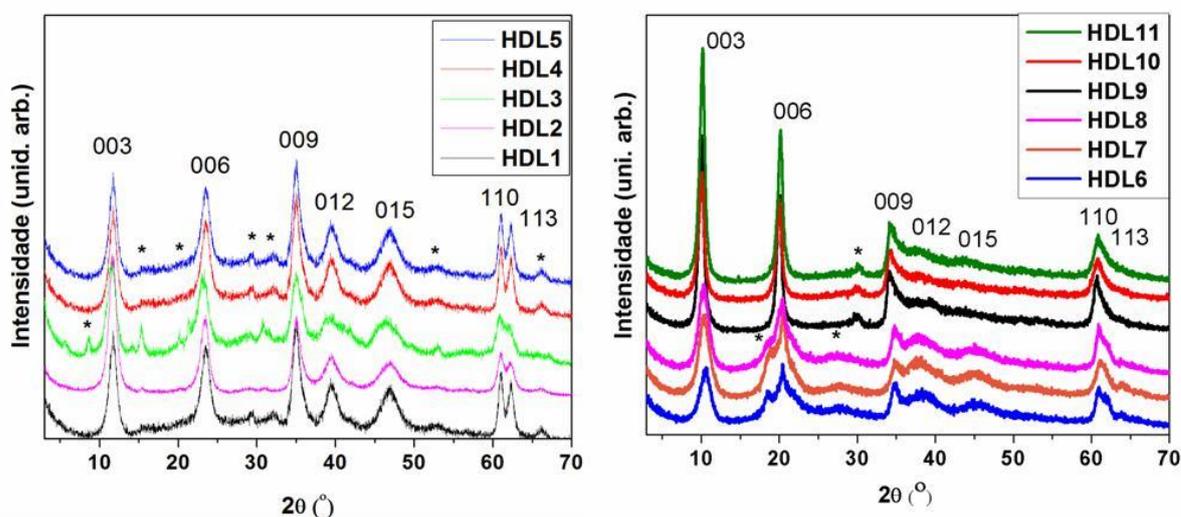


Figura 30: Difratoogramas de raios X de pó para os sólidos de HDL preparados neste trabalho.

Os picos observados em todos os difratogramas referentes aos planos de difração (003), (006) e (009) são característicos de sistemas hexagonais com simetria romboédrica (grupo espacial 3R), típicos e esperados para esta família de compostos lamelares (Figura 30).

A observação de tais picos nos difratogramas dos HDL preparados mostra a estrutura dos materiais independente da composição química e das suas proporções.

Em geral, os HDL possuem um padrão de difração característico onde os picos referentes aos planos (00*l*) estão relacionados ao empilhamento das lamelas,

os picos ($hk0$) a organização dos átomos no interior da lamela e os picos ($0kl$) ao ordenamento de uma lamela em relação a outra [45-47].

Os sólidos de HDL contendo o ion nitrato intercalado apresentaram baixa cristalinidade, caracterizados pelo alargamento dos picos nos difratogramas de raios X. Observa-se também uma boa sequência de picos ($00l$) indicando uma organização no empilhamento das lamelas.

Observa-se que para o conjunto de difratogramas referêntes aos sólidos intercalados com carbonato (HDL 1 ao 5- Figura 29), os picos de difração na região de 60° (2θ) estão mais evidentes quando comparado aos picos do difratograma dos sólidos intercalados com nitrato (HDL 6 ao 11- Figura 29) sugerindo que o ânion intercalante influencia na organização dos átomos no interior da lamela.

Nos difratogramas, nota-se a presença de picos referentes a alguma contaminação (indicado por * nos difratogramas - Figura 30). Esta contaminação pode ser explicada pela metodologia de síntese empregada, onde parte-se de uma solução ácida (mistura das soluções dos metais) e no decorrer da síntese (adição da solução básica), o pH aumenta. Isto faz com que ocorra a formação de espécies de hidróxido dos metais já que estes precipitam mais facilmente em valores de pH mais baixos (ácido) [45].

Tabela 4: Espaçamento basal dos sólidos obtidos.

HDL- CO_3	Distância basal (Å)	HDL- NO_3	Distância basal (Å)
HDL1 (Mg/Al- 2:1)	7,57	HDL6 (Mg/Al- 2:1)	8,66
HDL2 (Mg/Al- 3:1)	7,60	HDL7 (Mg/Al- 3:1)	8,66
HDL3 (Mg/Al- 4:1)	7,67	HDL8 (Mg/Al- 4:1)	8,66
HDL4 (Zn/Al- 2:1)	7,38	HDL9 (Zn/Al- 2:1)	8,87
HDL5 (Zn/Al- 3:1)	7,22	HDL10 (Zn/Al- 3:1)	8,87
		HDL11 (Zn/Al- 4:1)	8,80

Utilizou-se a Lei de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$, onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, d = distância basal (Å), n = ordem do pico e θ = ângulo determinado pelo pico de difração ($^\circ$)) para se determinar a distância basal dos sólidos analisados. Para tanto, analisou-se o

pico d_{006} (aproximadamente em 20° (2θ) para o HDL intercalado com íons nitrato e 23° para íons carbonato) para minimizar erros decorrentes da escolha de picos em baixo ângulo (picos mais alargados). Os valores para as distâncias basais calculadas desta forma estão de acordo com os observados na literatura para esta classe de sólidos [47,77] e são típicos da intercalação de íons carbonato ($\sim 7,65 \text{ \AA}$) e nitrato ($\sim 8,79 \text{ \AA}$) (Tabela 4) [45-47].

O parâmetro de célula “a” está relacionado às distâncias entre os íons metálicos presentes nas lamelas do HDL [45]. Os valores encontrados para este parâmetro estão apresentados na Tabela 5 e mostram uma tendência crescente, com o aumento da razão (M^{2+}/M^{3+}), de cada HDL e com o aumento dos valores do raio iônico de cada metal di valente (Raio iônico: $Mg^{2+}=0,66 \text{ \AA}$ e $Zn^{2+}=0,74 \text{ \AA}$) [28].

O cálculo deste parâmetro está baseado na distância média entre os cátions metálicos e foi feito a partir da equação $a=2d_{(110)}$.

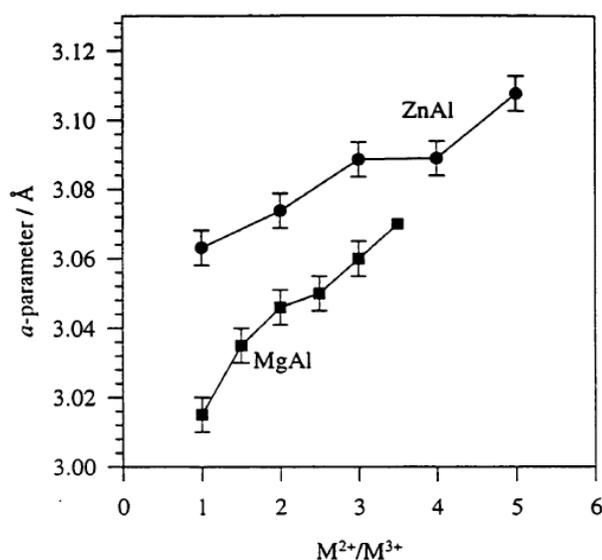


Figura 31: Variação do parâmetro “a” para os HDL Mg/Al–CO₃ e Zn/Al–CO₃[43].

Tabela 5: Parâmetro "a" calculados e teóricos para os sólidos preparados.

HDL-CO ₃	*Parâmetro "a" (Å)	HDL-NO ₃	*Parâmetro "a" (Å)
HDL1 (Mg/Al- 2:1)	3,036	HDL6 (Mg/Al- 2:1)	3,037
HDL2 (Mg/Al- 3:1)	3,037	HDL7 (Mg/Al- 3:1)	3,038
HDL3 (Mg/Al- 4:1)	3,042	HDL8 (Mg/Al- 4:1)	3,041
HDL4 (Zn/Al- 2:1)	3,041	HDL9 (Zn/Al- 2:1)	3,042
HDL5 (Zn/Al- 3:1)	3,052	HDL10 (Zn/Al- 3:1)	3,047
		HDL11 (Zn/Al- 4:1)	3,054

*Parâmetro "a" = $2 d_{(110)}$

Os espectros de FTIR dos HDL sintetizados (Figura 32) apresentam um perfil de bandas vibracionais característico desses materiais. A banda em 3434 cm^{-1} é relacionada ao estiramento da ligação O-H e é atribuída às hidroxilas das lamelas e das moléculas de água da estrutura dos HDL. A vibração na região de 1625 cm^{-1} é corresponde à deformação angular das moléculas de água. As bandas encontradas na região abaixo de 600 cm^{-1} são características do estiramento entre o metal e o oxigênio (M-O) [46,69,70].

Nos espectros obtidos para os sólidos HLDX (X variável de 1 a 5) (Figura 32a), observam-se bandas relacionadas aos íons carbonato na região de 1366 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} . Os sólidos também apresentam uma banda em 1382 cm^{-1} , característica de íons nitratos, sendo mais pronunciada no espectro do sólido HDL4. Essa contaminação com íons nitrato provavelmente é proveniente do material de partida (sais dos íons de nitrato).

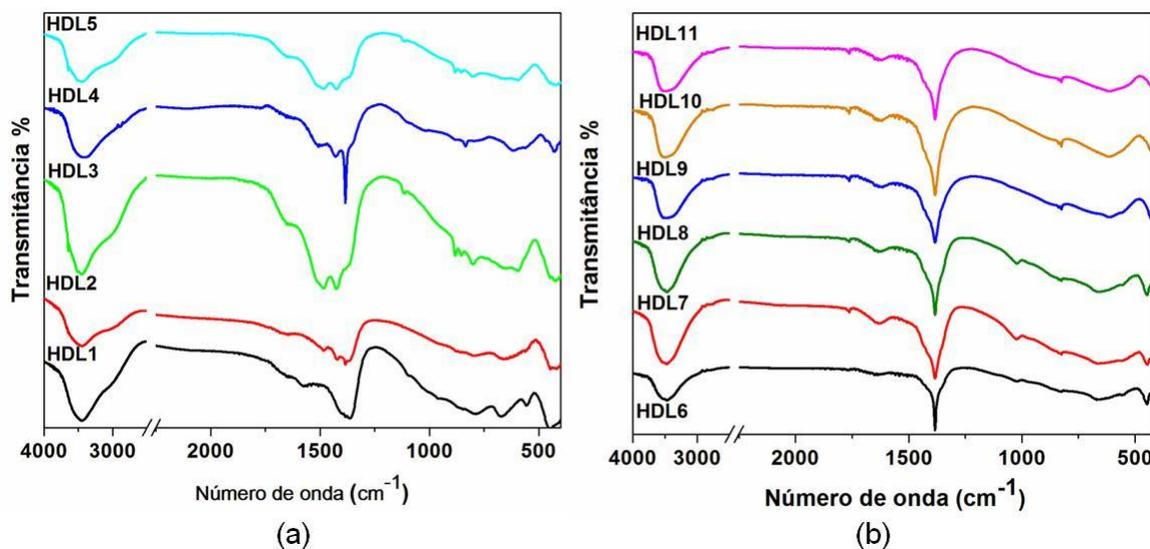


Figura 32: Espectros de FTIR dos HDL preparados.

Nos espectros dos sólidos preparados HDLX (X variável de 6 a 11) (Figura 32b), observam-se bandas características de íon nitrato em 1382 cm^{-1} e 1023 cm^{-1} , indicando que houve sucesso na intercalação deste íon. Na região de 1366 cm^{-1} , observa-se um pequeno ombro referente à contaminação dos compostos com íons carbonato, sugerindo que o tratamento para retirada de CO_2 da água ou da lavagem das pastilhas de NaOH não foi totalmente eficiente.

Na Figura 33 são observadas algumas micrografias eletrônicas de transmissão dos sólidos de HDL preparados.

As imagens mostram a morfologia típica referente à formação de plaquetas sobrepostas umas às outras, características dos HDL [79]. Essa morfologia dos microcristais tem geralmente forma de plaquetas devido ao crescimento preferencial da estrutura lamelar ao longo do plano (001),

Foram encontradas morfologias semelhantes em todos os sólidos preparados.

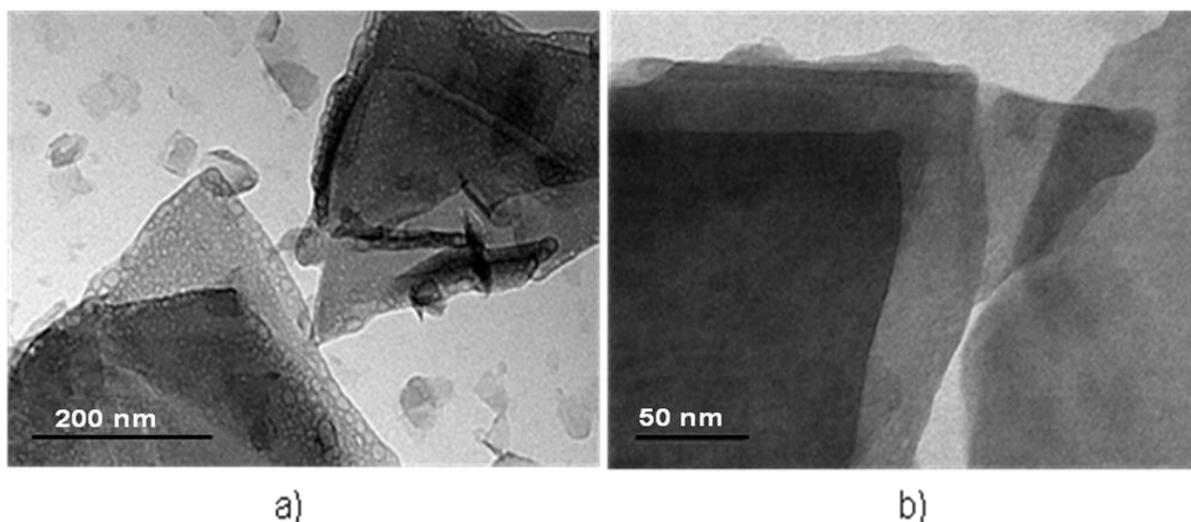


Figura 33: Microscopia eletrônica de transmissão dos sólidos: a) HDL2 e b) HDL3 preparados.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos de HDL mostram aglomerados de cristais com uma superfície bastante rugosa com arestas arredondadas (Figura 34). A natureza semelhante a placa hexagonal esperado dos cristais foi evidente somente na imagem obtida para o sólido HDL2 (Figura 34a), porém na sua maioria observou-se a formação de aglomerados. Todos os sólidos apresentaram morfologia semelhante [79].

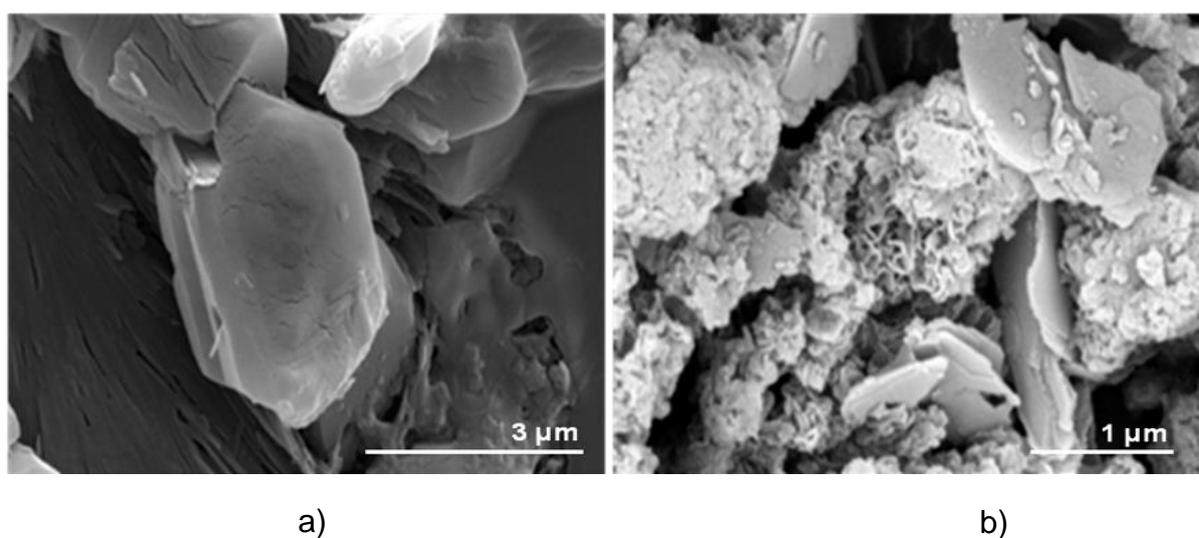


Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos de a) HDL2 e b) HDL3 preparados.

As propriedades texturais dos sólidos preparados foram estudadas pelas isotermas obtidas por meio da adsorção/ desorção de N_2 (Figura 35).

Na aquisição das isotermas de adsorção/ desorção de N_2 , observam-se padrões para dois tipos de materiais: as isotermas adquiridas para os sólidos HDLX (X variável de 9 a 11) são do tipo (II) - referentes a materiais macro ou não porosos e para os sólidos HDLX (X variável de 1 a 8) são do tipo (IV) - referente a materiais mesoporosos (de acordo com a definição da IUPAC) [80].

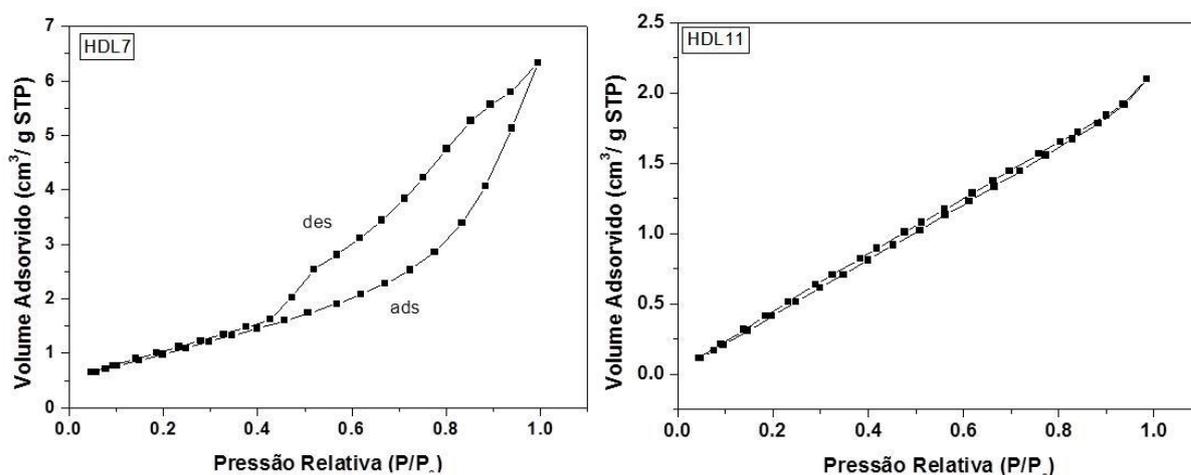


Figura 35: Isotermas de adsorção/ desorção de N_2 obtidas para os sólidos HDL7 e HDL11.

As histereses observadas nas isotermas do tipo (IV), são denominadas do tipo H3. Isto ocorre devido a diferenças de pressão, quando na desorção o gás deixa os poros com uma pressão de equilíbrio menor do que aquela que possuía quando entrou nos poros, pois precisam superar a barreira das forças capilares [78].

As isotermas que apresentaram histerese tipo H3 (isotermas do tipo (IV)), estão correlacionadas à associação entre as partículas agregadas em forma de placas, originando poros em fenda. Isto corrobora a morfologia descrita anteriormente com a formação de aglomerados

O parâmetro textural de área superficial foi determinado por meio do método B.E.T. [81] e é apresentado na Tabela 6 para cada material preparado.

Tabela 6: Valores da área superficial (S_{BET}) obtidos na análise textural dos sólidos de HDL.

HDL-CO ₃	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	HDL-NO ₃	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
HDL1 (Mg/Al- 2:1)	5,26	HDL6 (Mg/Al- 2:1)	6,32
HDL2 (Mg/Al- 3:1)	3,57	HDL7 (Mg/Al- 3:1)	3,93
HDL3 (Mg/Al- 4:1)	2,87	HDL8 (Mg/Al- 4:1)	6,26
HDL4 (Zn/Al- 2:1)	22,8	HDL9 (Zn/Al- 2:1)	2,98
HDL5 (Zn/Al- 3:1)	1,35	HDL10 (Zn/Al- 3:1)	3,30
		HDL11 (Zn/Al- 4:1)	2,75

A área superficial encontrada para os materiais preparados não está dentro da faixa encontrada na literatura (50-100 m²g⁻¹) para esta família de compostos [45].

Esse resultado pode ser justificado baseado nas microscopias eletrônicas, onde observa-se que esses sólidos têm tendência à formação de agregados, e isso faz com que as análises da BET não sejam esclarecedoras.

De acordo com as curvas da análise térmica, foi possível identificar o comportamento térmico dos sólidos de HDL, definindo as faixas de decomposição dos sólidos obtidos além de estimar as razões M^{2+}/M^{3+} (cálculo mostrado no anexo 1).

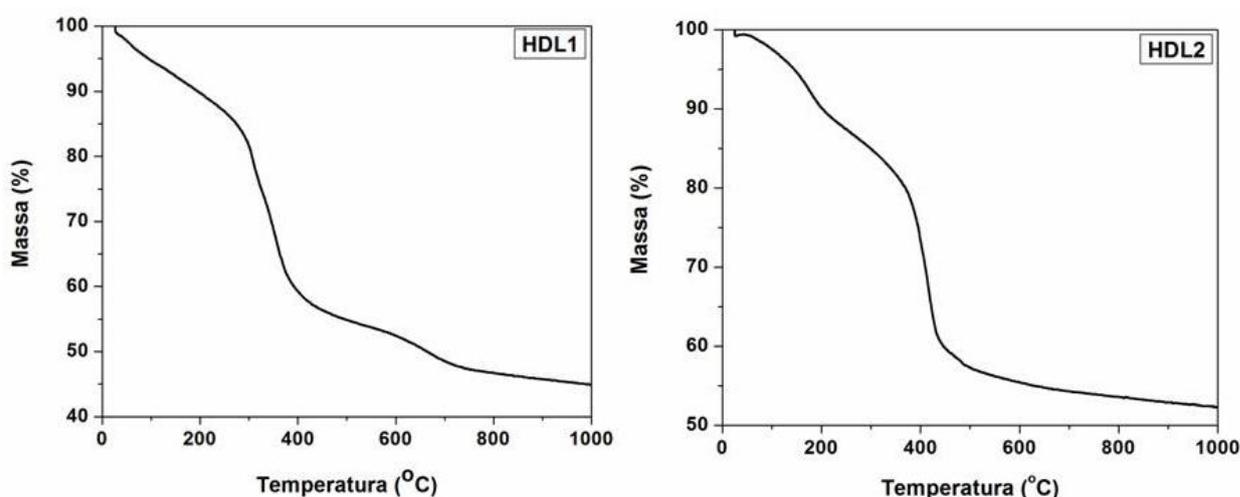


Figura 36: Curvas de TGA dos sólidos HDL1 e HDL2.

Tabela 7: Valores de % de perda de massa referente ao evento de desidratação de cada sólido de HDL.

HDL-CO₃	% de massa desidratação	HDL-NO₃	% de massa desidratação
HDL1 (Mg/Al- 2:1)	19,9	HDL6 (Mg/Al- 2:1)	7,08
HDL2 (Mg/Al- 3:1)	7,41	HDL7 (Mg/Al- 3:1)	3,84
HDL3 (Mg/Al- 4:1)	9,44	HDL8 (Mg/Al- 4:1)	6,33
HDL4 (Zn/Al- 2:1)	3,5	HDL9 (Zn/Al- 2:1)	4,38
HDL5 (Zn/Al- 3:1)	8,82	HDL10 (Zn/Al- 3:1)	2,84
		HDL11 (Zn/Al- 4:1)	10,16

A Figura 36 mostra curvas obtidas para os sólidos HDL1 e HDL2. De acordo com a literatura, é possível distinguir as etapas de decomposição térmica do sólido de HDL. O primeiro evento térmico observado é correspondente a perda de água de hidratação presentes entre as lamelas do HDL e adsorvidas na superfície do material. A partir da primeira decomposição térmica (desidratação) pode-se determinar a quantidade de água presente em cada sólido (Tabela 7). O segundo evento térmico (entre 350 e 600 °C) é característico da decomposição dos ânions intercalados e das hidroxilas das lamelas, formando uma espécie oxi-hidróxido duplo [82]. Na sequência, o terceiro evento térmico (acima de 600 °C) geralmente está relacionado a formação de óxidos amorfos dos metais em questão [82].

Ao comparar os valores obtidos de perda de massa (formação dos óxidos mistos) com os valores teóricos calculados, observa-se pouco desvio das razões de massa, sugerindo que as razões pretendidas de metais foram alcançadas para todos os sólidos preparados em geral (Tabela 8).

Tabela 8: Comparação das razões M^{2+}/M^{3+} teóricos e calculados onde $M^{2+} = \text{Zn}$ ou Mg e $M^{3+} = \text{Al}$

HDL- CO_3	M^{2+}/M^{3+}		HDL- NO_3	M^{2+}/M^{3+}	
	Calculado	Teórico		Calculado	Teórico
HDL1 (Mg/Al- 2:1)	2,3	2	HDL6 (Mg/Al- 2:1)	1,8	2
HDL2 (Mg/Al- 3:1)	3,5	3	HDL7 (Mg/Al- 3:1)	3,3	3
HDL3 (Mg/Al- 4:1)	4,6	4	HDL8 (Mg/Al- 4:1)	4,4	4
HDL4 (Zn/Al- 2:1)	2,2	2	HDL9 (Zn/Al- 2:1)	2,0	2
HDL5 (Zn/Al- 3:1)	3,5	3	HDL10 (Zn/Al- 3:1)	3,4	3
			HDL11 (Zn/Al- 4:1)	4,5	4

5.4 Imobilização da MP1- [Mn(TDFSPP)] nos sólidos de HDL

Inicialmente foi estudado o processo de imobilização de uma metaloporfirina em um dos HDL preparados a fim de se estabelecer a metodologia de imobilização e caracterização. Devido a falta de condições e tempo, embora a MP2 tenha sido preparada, neste trabalho apenas a MP1 foi imobilizada nos diferentes sólidos de HDL preparados.

Foi realizada uma reação teste para se saber o tempo necessário de imobilização para que houvesse 100% de imobilização do complexo no sólido de HDL.. Essa reação foi acompanhada por UVVIS e o tempo determinado foi de 2,5 h. Após este tempo de reação não se observou mais a presença da banda Soret no sobrenadante da reação indicando total imobilização do complexo no suporte.

Foram feitos experimentos semelhantes com os outros HDL preparados e a mesma MP1 e todos os sólidos obtidos mostraram ao final do mesmo tempo de reação, espectros semelhantes ao obtido e mostrado na Figura 37b.

Para o cálculo da quantidade de complexo imobilizado no HDL (*loading*), analisou-se o espectro UVVIS do sobrenadante recolhido da reação de imobilização (Figura 37c), considerando a intensidade da banda Soret, característica da [Mn(TDFSPP)], a 460 nm e sabendo-se previamente o valor da absorvidade molar do composto no solvente da análise ($\epsilon = 2,3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

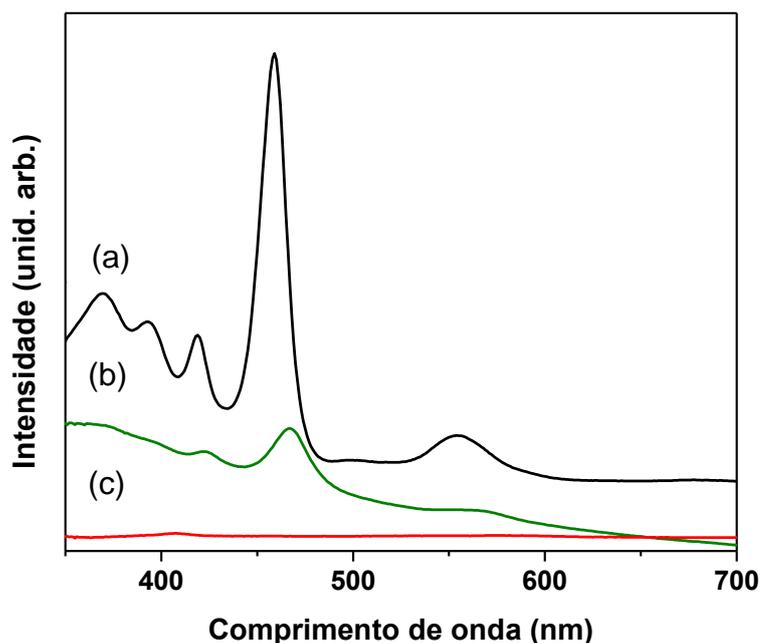


Figura 37: Espectro de UVVIS da solução metanólica da MP1 (a), do sólido em emulsão de Nujol MP1-HDL3 (b) e do sobrenadante coletado após o processo de imobilização (c).

Ao final do processo de imobilização, obteve-se um material sólido de cor amarelo-alaranjado sendo o *loading* (quantidade de catalisador por grama de sólido) calculado da ordem de 10^{-6} mol g^{-1} (cálculo apresentado no anexo 1).

O espectro eletrônico do sólido resultante da imobilização, feito em emulsão de óleo Nujol (Figura 37b) apresentou a banda Soret típica da porfirina MP1 nessas condições de análise

Por meio da análise de difração de raios X comparativa do HDL2 e do sólido MP1-HDL2 (Figura 38) não se observaram mudanças nos perfis referentes aos planos de difração, sugerindo que não houve intercalação da [Mn(TDFSP)] no espaço interlamelar do HDL sendo o complexo imobilizado provavelmente superficialmente às lamelas. Todos os sólidos apresentaram o mesmo comportamento.

Tabela 9: Valores de *Loading* calculado para os sólidos obtidos após a imobilização de 100% de MP1 nos HDL preparados.

HDL-CO₃	Loading / 10⁻⁶ mol g⁻¹	HDL-NO₃	Loading / 10⁻⁶ mol g⁻¹
HDL1 (Mg/Al- 2:1)	5,7	HDL6 (Mg/Al- 2:1)	4,0
HDL2 (Mg/Al- 3:1)	4,6	HDL7 (Mg/Al- 3:1)	4,0
HDL3 (Mg/Al- 4:1)	6,4	HDL8 (Mg/Al- 4:1)	4,1
HDL4 (Zn/Al- 2:1)	5,9	HDL9 (Zn/Al- 2:1)	4,4
HDL5 (Zn/Al- 3:1)	5,3	HDL10 (Zn/Al- 3:1)	4,0
		HDL11 (Zn/Al- 4:1)	4,1

Também foi observado no difratograma (Figura 38) a formação do pico característico (na região de 20° à 30°- 2θ) de um composto amorfo, indicando que no processo de imobilização a agitação magnética diminuiu a cristalinidade do produto formado.

Em alguns sistemas envolvendo HDL é reportado na literatura [41] a observação da intercalação de metaloporfirinas no espaço interlamelar do suporte. Porém, para fins catalíticos, esses sistemas não foram eficientes pois quando a metaloporfirina está inserida no espaço interlamelar aparentemente o acesso dos substratos ao centro catalítico é menor. Sendo assim este modo de imobilização da metaloporfirina não é favorável a reação catalítica de oxidação.

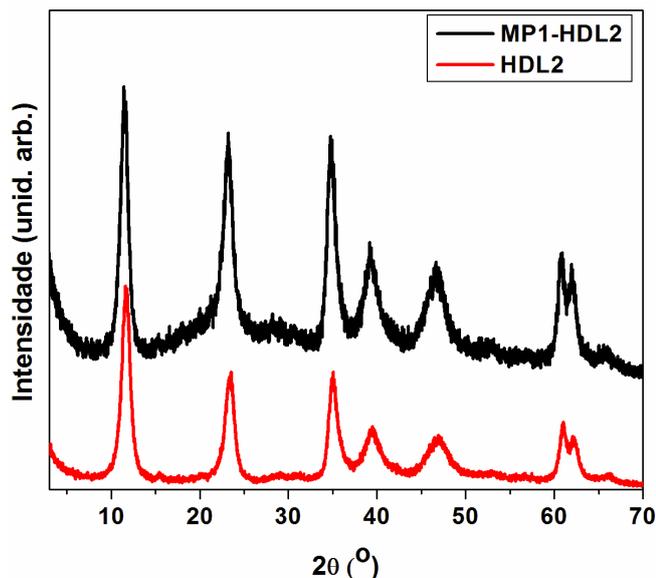


Figura 38: Difratoograma de raios X comparativo do sólido HDL2 (vermelho) e do sólido resultante do processo de imobilização da porfirina [Mn(TDFSP)] em HDL2 (preto) (MP1-HDL2).

Os sólidos resultantes dos processos de imobilização também foram caracterizados por FTIR (Figura 39).

A técnica de FTIR não foi conclusiva para caracterizar a imobilização da manganês(III) porfirina nos diferentes HDL visto que os espectros obtidos antes e após o processo de intercalação apresentaram o mesmo comportamento.

No espectro do sólido MP1-HDL (Figura 39) só se observam as bandas típicas referentes ao suporte HDL, como visto na Figura 32. Como relatado na literatura [41,58], a impossibilidade de se observar as bandas características da porfirina no espectro registrado para os compostos imobilizados, já discutida anteriormente, frequentemente pode ser atribuída à baixa concentração deste complexo no suporte (como pode ser inferido pela faixa de valores de *loadings* apresentada na Tabela 9 ou ainda devido a alta intensidade das bandas do sólido suporte em comparação com as da porfirina).

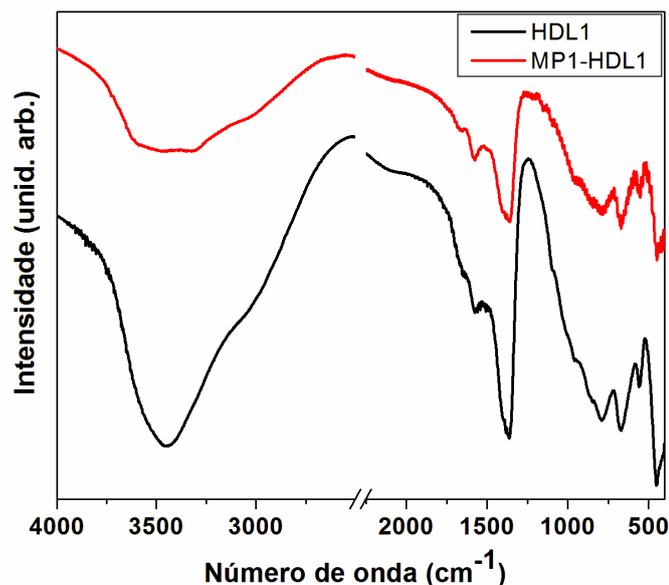


Figura 39: Espectro de infravermelho do HDL1 (preto) e do sólido resultante da imobilização da $[Mn(TDFSPP)]$ no sólido HDL1 (MP1-HDL1) (vermelho).

No caso dos sistemas aqui apresentados, o processo de imobilização do complexo de manganês(III) porfirina nos diferentes sólidos de HDL está principalmente baseado na interação entre partículas de diferentes cargas elétricas. Com isso, diferentes arranjos podem ser propostos para tentar identificar a maneira de imobilização do complexo no suporte.

Para a formação das lamelas do HDL, é necessário que a sua estrutura contenha octaedros levemente distorcidos e o centro destes sejam ocupados pelos cátions metálicos. De acordo com o princípio de valência eletrostática de Pauling, cada carga elétrica de cada ânion tende a compensar a força das ligações eletrostáticas de valência de cada cátion presente nos octaedros que compõem a estrutura [83]. Como os cátions di- e tri-valentes estão coordenados a seis grupamentos hidroxila e cada uma dessas hidroxilas está coordenada à três cátions, o resultado do arranjo octaédrico ligado ao centro de M^{2+} é neutro, já que a carga $2+$ é dividida por seis ligações com hidroxilas e a carga $1-$ das hidroxilas é dividido por três ligações com o cátion di valente.

Para o arranjo octaédrico com Al^{3+} como centro metálico, a carga $3+$ é dividida por seis ligações com hidroxilas e a carga $1-$ das hidroxilas é dividida por três ligações com o cátion tri valente, resultando em cargas positivas nas lamelas (Figura 40) [84].

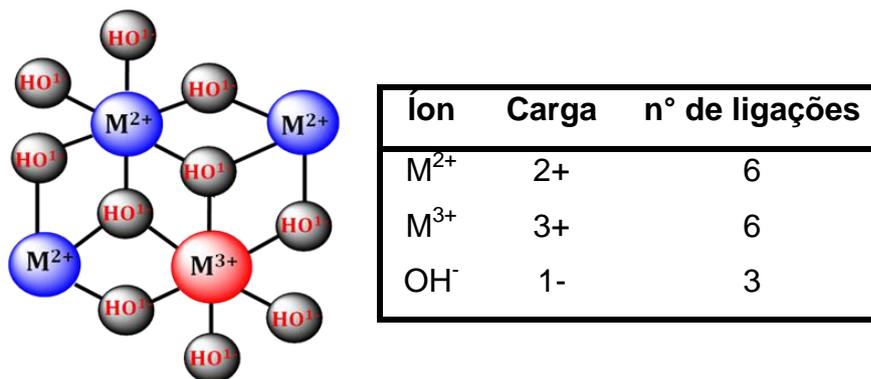


Figura 40: Representação da relação carga/ número de ligações.

Para tentar entender o modo de imobilização da metaloporfirina na superfície do suporte de HDL, estabeleceu-se relação da área mínima entre as cargas positivas da lamela, com a distância entre as cargas negativas da MP1 (substituinte SO_3^{1-}) (Figura 42) (determinada pela otimização da estrutura da porfirina pelo software *Hyperchem*).

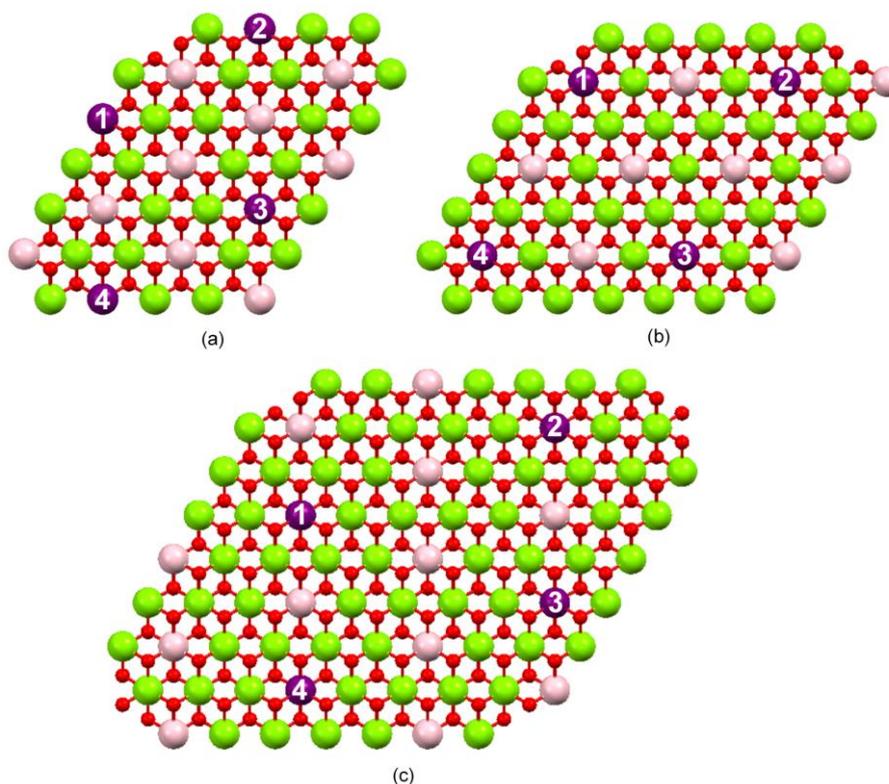


Figura 41: Esboço da estrutura de um HDL na proporção a) 2:1 b) 3:1 e c) 4:1 onde as esferas em rosa e roxo representam o metal com carga 3+.

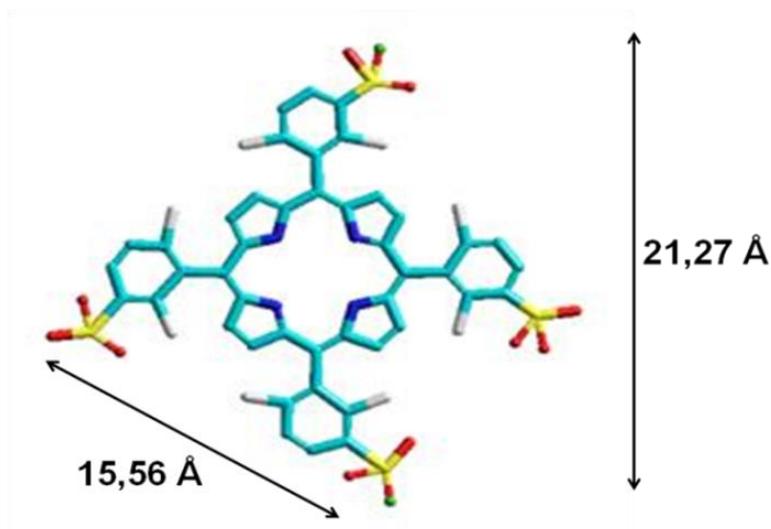


Figura 42: Estrutura da MP1 com os respectivos valores de distância entre os substituintes (estrutura otimizada utilizando o programa *Hyperchem*).

Tabela 10: Valores calculados de distâncias mínimas entre as cargas positivas da lamela para os materiais de HDL preparados.

HDLX	$d_{1,2}$ (Å)	$d_{2,3}$ (Å)	$d_{3,4}$ (Å)	$d_{4,1}$ (Å)	$d_{1,3}$ (Å)	$d_{2,4}$ (Å)
HDL1 (Mg/Al- 2:1)	10,52	10,52	10,52	10,52	10,52	10,52
HDL2 (Mg/Al- 3:1)	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15	21,04
HDL3 (Mg/Al- 4:1)	16,10*	10,54	16,10*	10,54	16,10*	27,88
HDL4 (Zn/Al- 2:1)	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53	10,53
HDL5 (Zn/Al- 3:1)	12,21	12,21	12,21	12,21	12,21	21,14
HDL6 (Mg/Al- 2:1)	10,52	10,52	10,52	10,52	10,52	10,52
HDL7 (Mg/Al- 3:1)	12,15	12,15	12,15	12,15	12,15	21,05
HDL8 (Mg/Al- 4:1)	16,09*	10,53	16,09*	10,53	16,09*	27,87
HDL9 (Zn/Al- 2:1)	10,54	10,54	10,54	10,54	10,54	10,54
HDL10 (Zn/Al- 3:1)	12,19	12,19	12,19	12,19	12,19	21,11
HDL11 (Zn/Al- 4:1)	16,16*	10,58	16,16*	10,58	16,16*	27,99

*Distâncias coincidentes com o valor encontrado para a distância entre as cargas negativas da MP1.

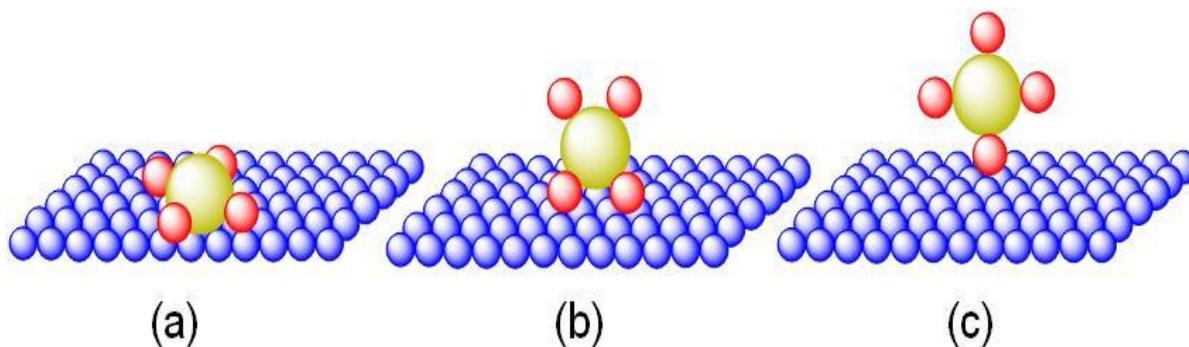


Figura 43: Possíveis modos de interação da porfirina com o suporte onde a MP está interagindo (a) pelos quatro cargas negativas, (b) por duas cargas negativas e (c) apenas uma carga negativa.

Na Figura 43 desenvolveram-se possíveis modos de interação da metaloporfirina com o sólido HDL.

No primeiro esboço (Figura 43a), é representada a interação das quatro cargas negativas da metaloporfirina com quatro cargas positivas da lamela do suporte. Para que isso ocorra é necessária que a área mínima calculada (ou múltipla de um número inteiro) entre as cargas positivas seja do mesmo valor da área encontrada entre as cargas negativas da MP1 otimizada pelo software. Como isto, os valores não são condizentes, logo esse tipo de interação é descartada.

Na segunda representação (Figura 43b), a interação da metaloporfirina com o suporte se dá por duas cargas. Os cálculos foram baseados na distância mínima (ou múltiplas de um número inteiro) entre duas cargas positivas do HDL e a distância entre os substituintes SO_3^{1-} (cargas negativas) da MP1. Analisando a Tabela 10, pode-se sugerir que esse tipo de interação é uma provável possibilidade de imobilização já que foram encontrados valores próximos (indicado por * na Tabela 10) entre as distâncias calculadas das cargas positivas na lamela e as distâncias entre as cargas negativas da MP previstas pelo *software Hyperchem*.

Uma outra alternativa idealizada para a imobilização da MP1 no sólido HDL seria a terceira ilustração (Figura 43c), onde a metaloporfirina estaria em contato com a superfície do HDL apenas por uma carga negativa. Esta provavelmente é a alternativa mais frequente visto que so depende da aproximação das cargas opostas.

5.5 Investigação Catalítica

Foram feitos estudos catalíticos utilizando os diferentes compostos resultantes da imobilização de MP1 em HDL preparados e caracterizados, como catalisadores de fase heterogênea em reações de oxidação.

O substrato escolhido para os estudos catalíticos foi o cicloocteno. Este substrato é considerado facilmente oxidado já que, a ligação C-H em sistemas contendo duplas ligações, requer menor energia para ser rompida [34] se comparado a um alcano cíclico. A energia de dissociação das ligações C-H de alcanos lineares (434,72; 398,35 e 380,38 kJ mol⁻¹) diminui para carbonos primário, secundário e terciário respectivamente, o que em parte justifica a maioria dos trabalhos catalíticos de oxidação de alcanos lineares apresentarem resultados de oxidação na posição 2 e 3 da cadeia carbônica [85]. Além disso, sua interação com o doador de oxigênio produzindo uma espécie intermediária de radical mais estável leva a formação majoritariamente a um único produto, o ciclooctenóxido (Figura 44), se comparado a outro alceno cíclico como, por exemplo, o cicloexeno onde se observa a competição entre a formação de produtos alílicos (álcool e cetona) e vinílico (epóxido) [3,85].

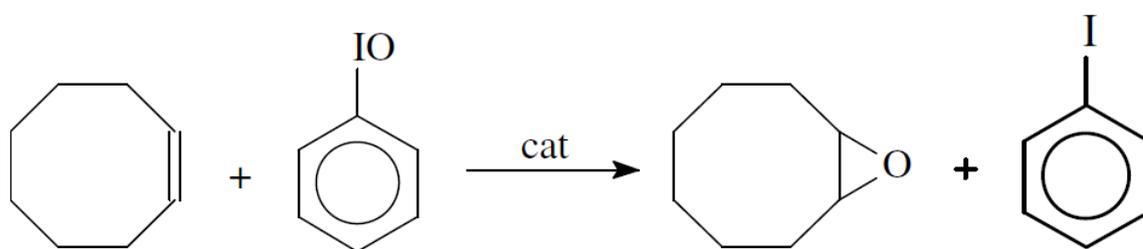


Figura 44: Reação de oxidação do cicloocteno levando a formação de ciclooctenóxido.

Para fins de comparação, os estudos envolveram as reações tanto em meio homogêneo (MP1) quanto heterogêneo (MP1-HDLX) (X variável de 1 a 11).

Foi investigada a atividade catalítica dos compostos em condições de reação e razão molar adotadas baseando-se nos trabalhos experimentais anteriormente realizados em nosso grupo [57]. Foi utilizada proporções de relação em quantidade de matéria de 1:50:5000 (catalisador:oxidante:substrato).

Utilizou-se como solvente uma mistura de diclorometano (DCM) e acetonitrila (ACN) 1:1, pois, para melhor efeito catalítico, o substrato (solúvel em diclorometano) e o iodosilbenzeno (parcialmente solúvel em acetonitrila) devem ser solúveis ou parcialmente solúveis no meio de reação. Após o término da reação, adicionou-se ao sistema uma porção de metanol para a total solubilização do iodosilbenzeno remanescente da reação e sua remoção do sólido catalítico. Para interromper a reação utilizou-se um inibidor da ação oxidante do iodosilbenzeno, o sulfito de sódio [58,86], que leva todo o oxidante a sua forma mais oxidada o iodobenzeno. As reações foram realizadas em no mínimo duplicata.

A Tabela 11 apresenta os resultados de porcentagem de epóxido produzida na reação catalítica utilizando como catalisador os sólidos preparados MP1-HDLX.

As porfirinas aniônicas frequentemente apresentam solubilidade parcial no meio orgânico. Este fato pode estar relacionado ao rendimento da reação de epoxidação observado para a MP1 que, embora alto, não se aproximou de 100% observado para a mesma metaloporfirina que não apresenta grupos sulfonato na sua estrutura [87]. A presença de cargas deve dificultar a interação do catalisador com o doador de oxigênio e o substrato no meio de reação (Reação 1).

Quando somente os HDL foram utilizados como catalisador (Reações 13 a 23, Tabela 11), obteve um rendimento abaixo de 10%, indicando que de fato o efeito catalítico é resultado da imobilização do complexo de manganês nos HDL preparados (Reações 2 a 12).

Ao ser heterogenizada no HDL (MP1-HDLX) a metaloporfirina fica independente da sua capacidade de solubilização no meio de reação, neste sentido apenas o acesso dos reagentes ao centro metálico deve ser fator predominante. Nesta condição as reações mostraram bons rendimentos, semelhante ao apresentado pela MP1 não imobilizada. Esses resultados indicam também que o processo de imobilização não impediu o acesso dos reagentes ao centro metálico, responsável pela catálise. Sendo assim, acredita-se que a metaloporfirina esteja imobilizada superficialmente no sólido, corroborando com os dados encontrados nas análises de DRX.

Quando correlacionamos os resultados obtidos na Tabela 11 com os modos de imobilização da metaloporfirina, observamos coerência na tentativa de atribuição da interação do catalisador com o suporte.

Relacionando os valores do rendimento do epóxido do cicloocteno (Tabela 11) com os valores de loading mostrados na Tabela 8, pode-se sugerir que esses catalisadores são muito eficientes visto que, com valores baixos de loading, obtem-se altos rendimentos do produto. Na literatura, é relatado o uso de metaloporfirinas semelhantes imobilizadas no HDL modificados com rendimentos semelhantes aos obtidos nesse trabalho porém o loading é maior (na escala de 10-3 a 10-5) quando comparado ao valores expressos na Tabela 9.

Além dessa eficiência observada ao comparar os rendimentos catalíticos, esse material pode ser passível de reutilização [41,58]

Na interação da metaloporfirina com o HDL pelas quatro cargas negativas (Figura 43a), se esperaria uma maior dificuldade do acesso do substrato ao sítio catalítico já que a aproximação seria feita em apenas um dos lados da metaloporfirina.

Não foram observados grandes variações de rendimento catalítico com relação aos íons carbonato e nitrato intercalados nos suportes sintetizados. Isto já era esperado considerando-se que a provável espécie cataliticamente ativa não deve estar presente no espaço interlamelar, onde provavelmente a diferença de anions intercalante poderia afetar o resultado catalítico, e sim na superfície do sólido.

Era esperado um aumento de rendimento catalítico maior quando o suporte tivesse maior área superficial. Porém, não foi observada nenhuma relação direta nos valores da atividade catalítica com a área do HDL. Esta associação entre os valores estaria ligada diretamente à distribuição da MP sobre a superfície do HDL.

Observou-se que alguns sólidos apresentaram melhor rendimento catalítico que outros. Por exemplo, as reações 2, 4, 7, 8, e 9 (todas são HDL Mg/Al) apresentaram rendimentos de epoxidação na faixa de 40 a 60 % enquanto que as outras reações envolvendo os catalisadores heterogenizados, apresentaram na faixa de 60 a 77%. Esses resultados sugerem que dependendo do HDL preparado a interação com a MP levou a sistemas catalíticos diferentes. A primeira vista pode-se

pensar que o acesso dos reagentes a metaloporfirina pode ter sido diferenciado com as composição de metais divalentes no HDL.

Observa-se uma alteração na atividade catalítica quando emprega-se variações composicionais nos sólidos de HDL, como o uso de diferentes metais divalente Mg^{2+} e Zn^{2+} , diferentes ânions intercalantes (CO_3^{2-} e NO_3^-), e diferentes razões molares de M^{2+}/M^{3+} . Isto pode estar relacionado com a maneira com que a porfirina está ligada à superfície do HDL. Esta mudança mostra que a modificação da composição do suporte pode estar afetando a aproximação do substrato ao centro cataliticamente ativo.

Os melhores rendimentos foram observados nos HDL contendo íons Zn^{2+} (Reações 6, 10, 11 e 12). A reação com o catalisador MP1HDL3 (Reação 4) foi a reação com menor rendimento catalítico. Este fato pode ser explicado analisando o DRX da amostra (Figura 30). Observa-se que entre todos os sólidos preparados, o suporte HDL3 é o que apresenta maior contaminação, indicando que essa contaminação interfere na catálise de oxidação do cicloocteno.

Nota-se que, ao confrontar os resultados obtidos dos valores referentes a % de perda de massa da H_2O nos sólidos HDL na ausência da MP1 (Tabela 7) com os rendimentos obtidos na reação de oxidação do cicloocteno dos respectivos sólidos (Tabela 11), há uma inversão de rendimento do epóxido quando se tem uma quantidade maior de água entre as lamelas e/ ou adsorvida na superfície do HDL. Isto sugere que a água presente no sólido de HDL seja um fator que influencia o comportamento do catalisador frente as reações catalíticas.

Tabela 11: Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloocteno.

Sólido	HDL (M ²⁺ /M ³⁺)	M ²⁺ /M ³⁺ ânion	Reação	Rendimento (%) ^a
MP1^b			1	76,3 ± 3,8
MP1-HDL1	2:1	Mg/Al-CO ₃	2	51,3 ± 3,2
MP1-HDL2	3:1	Mg/Al-CO ₃	3	71,2 ± 2,9
MP1-HDL3	4:1	Mg/Al-CO ₃	4	49,9 ± 5,7
MP1-HDL4	2:1	Zn/Al-CO ₃	5	68,2 ± 4,4
MP1-HDL5	3:1	Zn/Al-CO ₃	6	77,1 ± 5,4
MP1-HDL6	2:1	Mg/Al-NO ₃	7	61,2 ± 2,6
MP1-HDL7	3:1	Mg/Al-NO ₃	8	57,6 ± 3,7
MP1-HDL8	4:1	Mg/Al-NO ₃	9	50,2 ± 4,1
MP1-HDL9	2:1	Zn/Al-NO ₃	10	71,7 ± 5,2
MP1-HDL10	3:1	Zn/Al-NO ₃	11	75,0 ± 3,6
MP1-HDL11	4:1	Zn/Al-NO ₃	12	73,1 ± 4,1
HDL1	2:1	Mg/Al-CO ₃	13	4,0 ± 3,8
HDL2	3:1	Mg/Al-CO ₃	14	6,4 ± 2,3
HDL3	4:1	Mg/Al-CO ₃	15	3,5 ± 4,8
HDL4	2:1	Zn/Al-CO ₃	16	7,9 ± 6,3
HDL5	3:1	Zn/Al-CO ₃	17	5,9 ± 4,4
HDL6	2:1	Mg/Al-NO ₃	18	2,5 ± 5,6
HDL7	3:1	Mg/Al-NO ₃	19	7,2 ± 2,2
HDL8	4:1	Mg/Al-NO ₃	20	5,3 ± 3,7
HDL9	2:1	Zn/Al-NO ₃	21	9,1 ± 5,3
HDL10	3:1	Zn/Al-NO ₃	22	7,4 ± 6,1
HDL11	4:1	Zn/Al-NO ₃	23	7,3 ± 4,3
Controle			24	14,1 ± 1,3

^aRendimento da reação (em porcentagem) baseado na quantidade de oxidante iodosilbenzeno utilizada, ^b catálise homogênea. Epóxido = ciclooctenóxido.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho procurou-se investigar se metaloporfirinas imobilizadas em uma serie de suportes da família dos (hidróxidos duplos lamelares - HDL), preparados com diferentes composições químicas em relação de quantidade de matéria e íons intercalantes, apresentariam desempenho catalítico diferenciados quando os sólidos resultantes dos processos de imobilização do complexo nos diferentes HDL fosse utilizado como catalisadores em reações de oxidação de cicloocteno pelo iodosilbenzeno. Para tanto escolheu-se 2 porfirinas de manganês(III) e preparou-se 11 sólidos de HDL.

Foram preparadas duas porfirinas aniônicas, $[H_2(TDFSP)]$ (P1) e $[H_2(TDCSP)]$ (P2) por meio da sulfonação das suas respectivas porfirinas base livre já amplamente utilizada em nosso grupo de pesquisa. Os ligantes porfirina sulfonados $[H_2(TDFSP)]$ (P1) e $[H_2(TDCSP)]$ (P2) foram metalados com íons de manganês(III) e tanto os ligantes quanto os complexos resultantes MP1 e MP2 foram devidamente caracterizados. Estes complexos de manganês(III) porfirinas foram preparados com o intuito de se imobilizar nos diferentes sólidos da família dos hidróxidos duplos lamelares, no entanto apenas a MP1 foi estudada de fato visto que não houve tempo para completar os estudos com a MP2.

A partir dos espectros de RMN e FTIR, pode-se concluir que houve a sulfonação das porfirinas mostrando um deslocamento químico dos picos do RMN com a inserção de um grupo retirador de elétrons e no FTIR surgimento de bandas referentes aos estiramentos S-O. A diferença solubilidade foi um fator para a confirmação da adição do substituinte ao anel porfirínico.

Realizou-se a síntese e a caracterização de diferentes hidróxidos duplos lamelares (HDLX) variando-se o metal divalente (Mg e Zn) bem como a proporção em quantidade de matéria com relação ao íon comum trivalente alumínio (III) e os ânions intercalantes (carbonato e nitrato). Os sólidos foram caracterizados principalmente por difração de raios X de pó.

A manganês(III) porfirina $[Mn(TDFSP)]$ -MP1 foi imobilizada nos diferentes sólidos HDLX preparados e os sólidos resultantes da imobilização foram caracterizados por espectroscopia de UVVIS e FTIR e também EPR. Os sólidos

obtidos mostraram as características espectrais esperadas confirmando a imobilização do complexo nesta família de suportes lamelares.

Os sólidos resultantes da imobilização da manganês(III) porfirina [Mn(TDFSP)] (MP1) nos HDLX preparados (X variável de 1 a 11) mostrou que 100% de todo o complexo usado nos diferentes experimentos de imobilização. As diferentes técnicas utilizadas para a caracterização dos sólidos resultantes indicaram que a imobilização do complexo nos sólidos foi apenas na superfície das lamelas não havendo intercalação da metaloporfirina nos suportes. A alta porcentagem de imobilização era esperada visto que há uma forte atração eletrostática entre as cargas negativas da [Mn(TDFSP)] e a superfície do HDL carregada positivamente. Estes processos de imobilização levaram a sólidos com loading na faixa de $4,0 \times 10^{-6}$ à $6,4 \times 10^{-6}$ mol g⁻¹ para todos os sólidos preparados. Também é observado um eficiente rendimento catalítico frente aos baixos *loadings* apresentados na Tabela 9 indicando ser um sólido promissor.

Na reação catalítica de oxidação do cicloocteno utilizando a [Mn(TDFSP)] em solução (catálise homogênea) foi obtido 76% de rendimento do epóxido esperado (ciclooctenóxido). Resultados próximos foram obtidos utilizando como catalisador alguns dos sólidos MP1-HDLX preparados, indicando que a heterogenização do catalisador não impede a aproximação do substrato ao centro catalítico da metaloporfirina.

Quando se realizou as reações usando somente os HDL como catalisador (reações de 13 a 23- Tabela 11) rendimentos abaixo 10% foram obtidos confirmando o efeito catalítico da metaloporfirina imobilizada nos diferentes HDL preparados.

Os resultados catalíticos obtidos sugerem que as diferentes composições dos HDL preparados e usados como suporte parece influenciar no desempenho catalítico da manganês(III) porfirina imobilizada visto que há mudança na atividade catalítica quanto se altera os metais di-valentes (Mg, Zn) contidos nos sólidos suporte. Quando se compara as razões entre os metais (M^{2+}/M^{3+}) com a atividade catalítica, também observa-se uma variação quando se aumenta a relação dos cátions. Provavelmente, isto está ligado ao fato de que, com o afastamento entre as cargas, as porfirinas estariam mais acessíveis aos ataques do substrato.

Fez-se a comparação dos resultados da investigação catalítica com a provável estrutura de imobilização da porfirina nos suportes e pressupõem-se que as porfirinas estejam perpendiculares à superfície do suporte.

Desta forma este estudo indicou que dependendo do suporte HDL e sua composição alguma modulação na atividade catalítica de uma metaloporfirina pode ser observada quando o sólido resultante da imobilização da metaloporfirina no suporte é utilizado na catálise heterogênea de oxidação de cicloocteno. No entanto, em nossa opinião, mais experimentos (por exemplo, com diferentes metaloporfirinas, substratos e suportes) são necessários para se estabelecer a real influência do suporte no resultado catalítico das metaloporfirinas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- K. Kadish, Eds. K. M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, New York, 19 (2003).
- 2- J. E. Falk, *Porphyryns and Metalloporphyryns*, Elsevier, Amsterdam (1964).
- 3- D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251-259.
- 4- W. Kuster, *Z. Physiol. Chem.* 82 (1912) 463-476.
- 5- H. Fischer, K. Zeile, *Liebigs Ann.* 468 (1929) 98-116
- 6- L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, Oxford University Press: Oxford (1997).
- 7- W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley & Sons, INC. (1994).
- 8- D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic, New York, (1978).
- 9- M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138-163.
- 10- J. L. Nian, L. Min, H. A. Kong, *Inorg. Chim. Acta* 178 (1990) 59-65.
- 11- T. P. Wijesekera, D. Dolphin, Ed. R.A. Sheldon, *Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry.*, Marcel Dekker Inc., New York, (1994).
- 12- N. M. M. Moura, F. Giuntini, M. A. F. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, E. M. Rakib, A. Hannioui, S. Abouricha, B. Röder, J. A. S. Cavaleiro, *Arkivoc* (2010) 24-33.
- 13- W. M. Sharman, C. M. Allen, J. E. Lier, *Drug Discov Today* 4 (1999) 507-517.
- 14- N. G. Giri, S. M. S. Chauhan, *Catal. Commun.* 10 (2009) 383.
- 15- G. S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki. *Appl. Catal. A: Gen.* 413–414 (2012) 94–102.
- 16- G. S. Machado, G. C. G. Arizaga, F. Wypych, S. Nakagaki. *J. Catal.* 274 (2010) 130-141.
- 17- D. Vlascici, E. Fagadar-Cosma, I. Popa, V. Chiriac, M. Gil-Agusti. *J. Sens.* 12 (2012) 8193-8203.
- 18- J. T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans , *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884-2886.
- 19- B. Meunier, A. Sorokin, *Acc. Chem. Res.*, 30 (1997) 470-476.
- 20- P. T. Anastas, J. C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York (1998).

- 21- G. Siemel, R. Rieth, K. Rowbottom. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim (1987).
- 22- R. M. Hanson, Chem. Rev. 91 (1991) 437-475.
- 23- R. Sheldon, Bull. Soc. Chim. Belg. 94 (1985) 651-670.
- 24- K. A. Jorgensen, Chem. Rev. 89 (1989) 431-458.
- 25- B. R. Cook, T. S. Suslick. J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1987) 200-202.
- 26- T. G. Traylor, A. R. Miksztal. J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7443-7448.
- 27- B. S. Lane, K. Burgess, Chem. Rev. 103 (2003) 2457-2473.
- 28- CRC Handbook of Chemistry and Physics , Ed 54
- 29- M. Fontecave, D. Mansuy, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984) 879-881.
- 30- W. Nam, I. Kim, M.H. Lim, H. J. Choi, J. S. Lee, G. H. Jang, Chem. Eur. 8 (2002) 2067-2071.
- 31- J. T. Groves, W.J. Kruper, Jr., R. C. Haushalter, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6315-6371.
- 32- J. T. Groves, W. J. Kruper, Jr., J. Am. Chem. Soc 102 (1979) 7613-7615.
- 33- B. Meunier, Chem. Rev. 92 (1992) 1411-1456
- 34- A. J. Appleton, S. Evans, J. R. Lindsay-Smith, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1995) 281-285.
- 35- J. Połtowicz, E. M. Serwicka, E. Bastardo-Gonzalez, W. Jones, R. Mokaya, Appl. Catal. A: Gen. 218 (2001) 211-217.
- 36- T. G. Traylor, F. Xu, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6201-6202.
- 37- C. Tseng, H. Hsueh, C. Chen, Comp Sci. Tec. 67 (2007) 2350-2362.
- 38- G. S. Machado, K. A. D. F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 283 (2008) 99-107.
- 39- M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 243 (2006) 44-51.
- 40- S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, J. Coll. Interf. Sci. 281 (2005) 417-423.
- 41- M. Halma, K. A. D. F. Castro, Taviot-Gueho C., V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Catal. 257 (2008) 233-243.
- 42- E. L. Crepaldi, J. B. Valim, Quim. Nova 21, 3 (1998) 300-311.
- 43- W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta. 21 (1938) 766-784.

- 44- X. Duan, D. G. Evans, Layered Double Hydroxides, Springer, Alemanha, 119 (2005).
- 45- A. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, Expanded clays and others microporous solids. Ed. by Ocell, (1992).
- 46- F. Cavani, F. Tririro, A. Vaccari, Catal. Today 11 (1991) 173.
- 47- A. Roy, C. Forano, J. P. Besse, Layered double hydroxides: present and future. Ed. By Vicente Rives, (2006).
- 48- G. N. Manju, M. C. Gigi, T. S. Anirudhan. Indian J. Chem. Technol. 6 (1999) 134-141.
- 49- N. K. Lazaridiz, T. D. Kloprogge, W. N. Martens, R. L. Frost. Mater. Chem. And Phys .100 (2006) 174-186.
- 50- G. Centi, S. Perathoner. Microporos. Mesoporos. Mater. 107 (2008) 3-15.
- 51- J. H. Choy, S.J. Choi, J.M. Oh, T. Park. App. Clay Sci. 36 (2007) 122-132.
- 52- C. M. Becker, A. D. Gabbardo, F. Wypych, S. C. Amico, App. Sci. and Manuf. 42 (2011) 196-202.
- 53- F. Wypych, G. A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, J. Coll. Int. Sci. 264 (2003) 203- 207.
- 54- G. K. B. Ferreira, K. A. D. F. Castro, G. S. Machado, R. R. Ribeiro, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, J. A. Marques, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem. 378 (2013) 263-272.
- 55- B. R. Cook, T. J. Reinert, K. S. Suslick.; J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 7281-7286.
- 56- M.J. Nappa, C.A. Tolman, Inorg. Chem. 24 (1985) 4711-4719.
- 57- S. Nakagaki, F. L. Benedito, F. Wypych. J. Mol. Catal. A: Chem., 217 (2004) 121-131.
- 58- M. Halma, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, J. Porp. Phthal. 6 (2002) 502- 513.
- 59- J. C. Sharefkin, H. Saltzmann, Org. Synth 43 (1963) 60- 61.
- 60- I. Vogel, Análise Química Quantitativa, Mestre Jou (1981).
- 61- J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, J. Org. Chem. 52 (1987) 827-836.
- 62- M. Rocha-Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira, J. Heter. Chem. 28 (1991) 635-640.
- 63- H. Turk, W. T. Ford, J. Org. Chem. 51 (1991) 1253-1260.

- 64- H. Kobayashi, T. Higuchi, Y. Kaizu, H. Osada, M. Aoki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1975) 3137-3141.
- 65- G. M. Ucoski, K. A. D. F. Castro, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, J. A. Marques, F. S. Nunes, S. Nakagaki. ,Appl. Catal. A: Gen. 404 (2011) 120-128.
- 66- S. L. Dexheimer, J. W. Gohdes, M. K. Chan, K. S. Hagen, W. H. Armstrong, M. P. Klein, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 8923-8925.
- 67- G. R. Friedermann, M. Halma, K. A. D. F. Castro, F. L. Benedito, F. G. Doro, S. M. Drechsel, A. S. Mangrich, M. D. Assis, S. Nakagaki, Appl. Catal. A: Gen. 308 (2006) 172-181.
- 68- K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, Handbook of Porphyrin Science: NMR and EPR techniques, World Scientific, Singapore, (2010).
- 69- K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds parts A and B, Wiley Interscience Publication. (1997).
- 70- R. M. Silverstein, G. C. Bassler, t. C. Morrill. Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos. Ed. Guanabara Koogan S.A (1979).
- 71- D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kris. Introdução a Espectroscopia, Cengage (2010).
- 72- D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 2443-2445.
- 73- J. B. Allison, R. S. Becker. J. Chem. Phys. 32 (1960) 1410-1417.
- 74- W. Zheng, N. Shan, L. Yu, X. Wang, Dyes Pigm. 77 (2008) 153-157.
- 75- L. J. Boucher, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 2725-2730.
- 76- L. Ruhlmann, A. Nakamura, J. G. Vos, J. H. Fuhrhop, Inorg. Chem. 37 (1998) 6052-6059.
- 77- E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, Mendeleev Commun. 14 (2004) 111-112.
- 78- M. T. Caudle, C. K. Mobley, L. M. Bafaro, R. LoBrutto, G. T. Yee, T. L. Groy, Inorg.Chem. 43 (2003) 506-514.
- 79- J. C. Villegas, O. H. Giraldo, K. Laubernds, S. L. Suib, Inorg. Chem. 42 (2003) 5621-5631.
- 80- K. S. W. Sing , d. H. Everet , r. A. W. Haul, I. Moscou, r. A. Pieroti, j. Rouquerol, T. Siemieniewska. Pure appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
- 81- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- 82- V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, Inorg. Chem. 34 (1995) 883-892.

- 83- L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 51 (1929) 1010-1026.
- 84- R. Marangoni, Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (2009).
- 85- M. J. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191-200.
- 86- P. Inchley, J. R. Lindsay-Smith, R. J. Lower, New J. Chem. 13 (1989) 669-672.
- 87- C. Poriel, Y. Ferrand, P.L. Maux, J. Rault-Berthelot, G. Simonneaux., Tetra. Let. 44 (2003) 1759-1761.

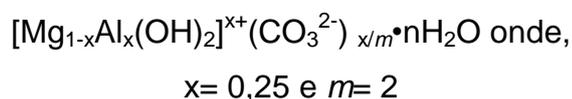
ANEXOS

1. Cálculos realizados

1.1 Determinação da proporção M^{2+}/M^{3+}

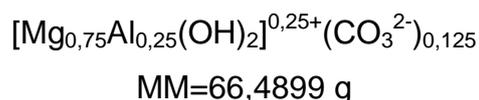
Para realizar os cálculos da proporção dos metais di- e tri-valentes, foi necessária a análise das curvas termogravimétricas (Figura 36). Será detalhado somente o cálculo para um material (sólido HDL2- Mg/Al-CO₃ 3:1), já que para os outros sólidos, esta proporção foi obtida de modo semelhante. Os seguintes procedimentos foram tomados:

De acordo com a fórmula geral do HDL temos que:



Primeiramente é realizado um cálculo teórico, para obter o resíduo teórico de mistura de óxidos, para posterior comparação com o resultado experimental obtido.

O cálculo da massa molar do composto está baseada no valor sem a presença da água, ou seja:



Desta forma, espera-se que todo o material (HDL) seja convertido em 100% dos óxidos metálicos em questão (último evento da curva). Logo,

66,4899 g geraria 0,75 mol de MgO e 0,125 mol de Al₂O₃ correspondendo a uma massa de 42,97346 g de óxidos.

Já 100 g do material geraria um resíduo teórico de 64,63 g.

66,4899 g de HDL2 seco → 42,97346 g de mistura de óxidos

100 g de HDL2 seco → 64,6315 g de mistura de óxidos

Nos cálculos experimentais fez-se uso do primeiro evento da curva, que está relacionada com a saída da água presente tanto na superfície como no espaço

interlamelar. Para o sólido HDL2, isto ocorre em 173° C. É observado na curva que na temperatura de 173° C uma perda de massa de 7,41 g. Subentende-se que essa massa corresponde a massa de água. enquanto que a massa correspondente ao último evento condiz com uma massa de 56,45 g de óxido.

Confrontando os valores teórico e experimental obtidos, tem-se que o valor experimental corresponde a um valor de $x=0,218$

64,6315 g de mistura de óxido teórico $\rightarrow x=0,250$

56,453 g de mistura de óxido experimental $\rightarrow x=0,218$

1.2 Cálculo para a determinação do *loading*

Foi observado 100 % de imobilização da metaloporfirina no suporte de HDL, indicando que toda a massa adicionada na reação de imobilização da porfirina, está no sólido obtido. Com isso, pode-se determinar a quantidade de matéria (mol) presente no sólido catalítico.

X g da porfirina pesada = y mol de catalisador

1191,97 g mol⁻¹ da porfirina

A quantidade de catalisador presente em 1 g de sólido obtido foi calculado por:

Número de mol da porfirina = *loading* mol g⁻¹

Quantidade de sólido obtido