

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ARIANA RODRIGUES ANTONANGELO

**SÍNTESE E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ESTRUTURAS
POLIMÉRICAS BASEADAS EM METALOPORFIRINAS**

CURITIBA

2017

ARIANA RODRIGUES ANTONANGELO

**SÍNTESE E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ESTRUTURAS
POLIMÉRICAS BASEADAS EM METALOPORFIRINAS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora 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: Shirley Nakagaki (UFPR)
Coorientadora: Sônia Faria Zawadzki (UFPR)
Colaborador: Neil B. McKeown (The University of Edinburgh)

CURITIBA

2017

A634s

Antonangelo, Ariana Rodrigues

Síntese e investigação da atividade catalítica de estruturas poliméricas baseadas em metaloporfirinas / Ariana Rodrigues Antonangelo. – Curitiba, 2017.

146 f ; il. color : 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Shirley Nakagaki Bastos – Co-orientador: Sônia Faria Zawadzki

Bibliografia: p. 114-127.

1. Porfirina. 2. Polímeros. 3. Catálise Homogênea. 4. Catálise Heterogênea. 5. Oxidação . I. Universidade Federal do Paraná. II. Bastos, Shirley Nakagaki. III. Zawadzki, Sônia Faria . IV. Título.

CDD: 541.39


TERMO DE APROVAÇÃO

**SÍNTESE E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE
ESTRUTURAS POLIMÉRICAS BASEADAS EM METALOPORFIRINAS**


por

ARIANA RODRIGUES ANTONANGELO

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



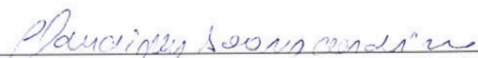
Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki Bastos
Orientador
Dep. de Química – UFPR



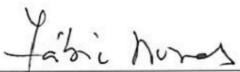
Prof.^a Dr.^a Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP



Prof. Dr. Gilson de Freitas Silva
Dep. de Química – UFMG



Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 20 de setembro de 2016.

*A Deus, aos meus pais Albertino e Sandra,
ao pequeno amor da minha vida Pedro e
à minha querida e amada irmã Amanda,
com todo meu amor e gratidão!*

AGRADECIMENTOS

A Deus por minha vida, por sempre estar ao meu lado, me guiando, iluminando, protegendo e tornando os obstáculos apenas uma forma de me deixar ainda mais forte. Agradeço também por ter colocado pessoas especiais em meu caminho.

À professora Shirley Nakagaki pela valiosa orientação, conselhos, paciência e acima de tudo pela amizade e respeito. Uma profissional a qual eu me espelho e que me ensinou muito durante esses anos de doutorado. Obrigada pela oportunidade de aprender e crescer profissionalmente.

À professora Sônia Faria Zawadzki pela co-orientação.

À professora Christiane Borges que me orientou nos primeiros anos de vida acadêmica, os quais foram fundamentais para o meu desenvolvimento profissional.

Aos professores Claudiney Soares Cordeiro, Fábio de Souza Nunes, Gilson de Freitas Silva, e Marian Rosaly Davolos que compuseram a banca avaliadora, pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições prestadas.

À todos os professores, técnicos e servidores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR pelos ensinamentos e serviços prestados.

Ao professor Neil McKeown pela ótima recepção e supervisão durante o estágio de Doutorado Sanduíche no Exterior.

À Dr. Grazia Bezzu por toda dedicação, paciência e ajuda no desenvolvimento do meu projeto durante o estágio de Doutorado Sanduíche no Exterior.

Aos meus pais, Albertino e Sandra, pela educação, pelos valores ensinados e incentivos aos estudos. Obrigada pelo amor e carinho que sempre me dedicaram. Agradeço, em especial, ao meu pai Albertino pelas orações e pelo apoio incondicional durante esses anos de estudo, desde a graduação até o doutorado.

À minha querida, amada e protetora irmã Amanda, por ser minha segunda mãe, por sua valiosa e sincera amizade, seu apoio, seus conselhos e por seu amor incondicional em todos os momentos da minha vida. Agradeço ainda por ter me dado um dos melhores presentes: ser madrinha do nosso pequeno anjo Pedro, que é a alegria de nossa família.

Ao meu namorado Luke por todo carinho, apoio e dedicação. Agradeço também por toda ajuda profissional e pessoal durante meu estágio no exterior. Obrigada por tornar os meus dias melhores e a minha vida mais leve.

Aos colegas que fiz durante meu estágio no exterior, os quais foram fundamentais para meu bom desempenho profissional e pessoal: Sara, Luke, Grazia, Lino, Rhodri, Ian, Richard Kirk, Richard Malpass-Evans, Angelos, Ali, Mike, Sadiq e Kadhum. Agradeço cada um por toda ajuda.

Aos meus colegas os quais eu divido ou dividi a casa durante meu doutorado, pelo bom convívio, companheirismo, amizade e por toda ajuda: Aline, Allen, Andressa, Hector, Mara, Solange, Tatiane, Thiago e Kahoana.

A todos os meus colegas do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise da UFPR pelo ótimo convívio, pelo alto astral e pela ajuda e disponibilidade sempre que precisei: Ângela, Talita, Kelly, Karen, Mayara, Geani, Kátia, Vannia, Bia, Gabriel, Charles, Danilo, Ana, Fernando, Guilherme, Gui Augusto, João, Carla, Lucas, Mateus, Renaldo, Taiane, Fabi, Carol, Macelo, André, Tailor, Clovis, Victor, Nou e Thiago. A cada um de vocês os meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos que fizeram meus anos de doutorado mais leve e que também estiveram presentes durante meu estágio no exterior me apoiando e compartilhando comigo uma das melhores experiências da minha vida: Ângela, Suélen, Kelly, Vannia, Lee, Gabriel, Fábio, Simone e Vânia R.F.

Às minhas amigas, recentes ou antigas, que estão distantes ou próximas, mas que sempre estão disponíveis e querem meu bem: Suélen, Ângela, Kelly, Juliana, Eduarda e Jakeline.

In memoriam de Maria Petri Antonangelo, minha querida e amada avó. Meu exemplo de mulher guerreira, corajosa e batalhadora, a qual eu sinto muitas saudades e levo sempre em meu coração.

Aos órgãos de fomento CAPES, Cnpq, UFPR, fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

Ao Cnpq (Ciências Sem Fronteiras) pela concessão de bolsa de estudos e outros suportes possibilitando meu estágio no Reino Unido (The University of Edinburgh- Edinburgh-Scotland-UK).

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram e contribuíram para realização desta pesquisa.

O senhor é meu pastor e nada me faltará.
(Salmo 23)

SUMÁRIO

ORGANIZAÇÃO DA TESE	i
ABREVIATURAS E SIGLAS UTILIZADAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Citocromo P-450	2
1.2 Porfirinas e metaloporfirinas	5
1.3 Métodos de síntese de porfirinas	7
1.4 Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos	10
1.5 Metaloporfirinas sintéticas em catálise heterogênea	12
1.6 Polímeros de Intrínseca Microporosidade (PIMs)	14
2. OBJETIVOS	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Reagentes e solventes	19
3.2 Aparelhos e dispositivos utilizados	21
3.3 Métodos	21
CAPÍTULO 1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PORFIRINAS SIMÉTRICAS E NÃO SIMÉTRICAS E SEUS ANÁLOGOS METALADOS COM MANGANÊS(III)	24
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
1.2 PROCESSOS EXPERIMENTAIS	25
1.2.1 Síntese das porfirinas base livre simétricas	25
1.2.1.1 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorfenil)porfirina (H ₂ P1)	25
1.2.1.2 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H ₂ P2)	26
1.2.1.3 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirina (H ₂ P3)	26
1.2.2 Síntese das porfirinas base livre não simétricas	27
1.2.2.1 Síntese do 5-(pentafluorfenil) dipirrometano (1)	27
1.2.2.2 Síntese do 5-(3,4-dimetoxifenil) dipirrometano (2)	28
1.2.2.3 Síntese da <i>trans</i> -5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difetil)porfirina (H ₂ P4)	28
1.2.2.4 Síntese da <i>trans</i> -5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H ₂ P5)	29
1.2.3 Síntese das metaloporfirinas simétricas e não simétricas	30
1.2.3.1 Acetato de 5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorfenil)porfirinato manganês(III), (MnP1)	30
1.2.3.2 Acetato de 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dimetoxifenil)porfirinato manganês(III), (MnP2)	31

1.2.3.3 Acetato de 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirinato manganês(III), (MnP3)	31
1.2.3.4 Acetato de <i>trans</i> 5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difenil)porfirinato manganês(III) (MnP4)	31
1.2.4 Elucidação da estrutura cristalina da porfirina inédita H ₂ P5 por meio da difração de raios X de monocristais.....	32
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
1.3.1 Síntese e caracterização das porfirinas base livre simétricas e seus análogos metalados com Mn(III)	33
1.3.1.1 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorfenil)porfirina (H ₂ P1), e seu respectivo complexo de manganês (III) (MnP1)	33
1.3.1.2 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H ₂ P2), e seu respectivo complexo de manganês (III) (MnP2)	38
1.3.1.3 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirina (H ₂ P3), e seu respectivo complexo (MnP3)	39
1.3.2 Síntese e caracterização das porfirinas base livre não simétricas e seus análogos metalados com Mn(III)	41
1.3.2.1 Síntese da <i>trans</i> -5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difenil)porfirina (H ₂ P4) e seu respectivo complexo (MnP4)	42
1.3.2.2 Síntese da <i>trans</i> 5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H ₂ P5)	45
1.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	50
CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE NOVOS POLÍMEROS DE INTRÍNSECA MICROPOROSIDADE (PIMS) CONTENDO PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	51
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
2.2 PROCESSOS EXPERIMENTAIS.....	52
2.2.1 Síntese e caracterização de novos PIMs baseados em porfirinas e metaloporfirinas	52
2.2.2 Investigação da atividade catalítica dos novos PIMs empregando-se os substratos cicloocteno e cicloexano na presença de iodosilbenzeno como oxidante	54
2.2.3 Investigação preliminar da atividade catalítica do polímero P3A na oxidação do cicloocteno na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante	55
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
2.3.1 Preparação e caracterização de novos PIMs baseados em porfirinas e metaloporfirinas	57
2.3.1.1 Determinação da área superficial (método BET)	59
2.3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	62
2.3.1.3 Análise Elementar	63
2.3.1.4 Análise de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES)	65
2.3.1.5 Análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	66
2.3.1.6 Análise vibracional na região do infravermelho (FTIR)	67

2.3.1.7 Análise de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-VIS).....	68
2.3.1.8 RMN de ¹³ C (estado sólido).....	73
2.3.2 Investigação da atividade catalítica dos novos sólidos PIMs empregando-se os substratos cicloocteno e cicloexano na presença de iodosilbenzeno como oxidante	74
2.3.2.1 Oxidação do cicloocteno.....	75
2.3.2.2 Oxidação do cicloexano.....	82
2.3.2.3 Investigação preliminar da atividade catalítica do polímero P3A na oxidação do cicloocteno na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante	89
2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	94
CAPÍTULO 3. ESTUDO PRELIMINAR DA SÍNTESE DE SÓLIDOS POLIMÉRICOS EMPREGANDO A PORFIRINA (P) E A METALOPORFIRINA (MP) E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FRENTE AO CICLOOCTENO	97
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	97
3.2 PROCESSOS EXPERIMENTAIS.....	98
3.2.1 Síntese e caracterização de sólidos poliméricos por meio da reação das porfirinas P ou MP com o MDI.....	98
3.2.2 Reação de oxidação do cicloocteno.....	99
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
3.3.1 Síntese e caracterização de sólidos poliméricos por meio da reação das porfirinas P e MP com o MDI.....	101
3.3.2 Reação de oxidação do cicloocteno.....	106
3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	108
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110
5. REFERÊNCIAS	114
6. APÊNDICES.....	128
7. ANEXOS	134

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Para melhor distribuição do conteúdo e facilitar a leitura, essa tese foi dividida em **Introdução, Objetivos, Materiais e Métodos, três Capítulos, Considerações finais, Referências e Anexos.**

Os três capítulos foram divididos da seguinte maneira:

Capítulo 1. Síntese e caracterização de porfirinas simétricas e não simétricas e seus análogos metalados com manganês(III)

Capítulo 2. Síntese de novos polímeros de intrínseca microporosidade (PIMs) contendo porfirinas e metaloporfirinas e investigação da atividade catalítica

Capítulo 3. Estudo preliminar da síntese de sólidos poliméricos empregando a porfirina (P) e a metaloporfirina (MP) e investigação da atividade catalítica frente ao cicloocteno

Cada capítulo contém **Objetivos específicos, Processos experimentais, Resultados e discussão e Conclusões parciais.**

ABREVIATURAS E SIGLAS UTILIZADAS

ACN: Acetonitrila

CHNF: Análise química elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Flúor.

TGA: *Thermogravimetry Analysis* (Análise termogravimétrica)

BET: Brunauer–Emmitt–Teller (Método BET)

CMPs: *Conjugated microporous polymers*

COFs: *Covalent Organic Framework*

CCD: Cromatografia em camada delgada

CG: Cromatografia gasosa

DDQ: 2,3-Dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona

DCM: Diclorometano

MDI: Diisocianato 4,4' dimetil metano

DMF: Dimetilformamida

EI: *Electron ionization* (ionização por elétrons)

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado)

UV-VIS: Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia fotoeletrônica de raios X)

PhIO: Iodosilbenzeno

MnP: Manganês porfirina

MALDI: *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*

MP: Metaloporfirinas

MOFs: *Metal Organic Frameworks*

MeOH: Metanol

NMP: 1-metil-2-pirrolidona

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbital molecular não ocupado de menor energia)

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular ocupado de maior energia)

PIMs: *Polymers of Intrinsic Microporosity* (Polímeros de intrínseca microporosidade)

PU: Poliuretano

POPs: *Porous organic polymers*

RMN: Ressonância magnética nuclear

THF: Tetraidrofurano

TCLM: Transferência de carga ligante-metal

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da enzima citocromo P-450: (a) com destaque para o grupo prostético heme de Fe(III) protoporfirina IX e (b) onde ferro(III) porfirina axialmente coordenada a um resíduo cisteinato (Cys) oriundo da parte proteica da enzima [27].	3
Figura 2. Representação esquemática do ciclo catalítico das enzimas do citocromo P-450 empregando um substrato genérico RH [1,3,4,13].	4
Figura 3. Estrutura esquemática do macrociclo porfirínico.	5
Figura 4. Representação esquemática do modelo dos quatro orbitais desenvolvido por Gouterman para metaloporfirinas (simetria D_{4h}): os orbitais ocupados de maior energia (HOMO) com simetria a_{1u} e a_{2u} , e os orbitais antiligantes de menor energia (LUMO) com simetria e_g [35,36].	6
Figura 5. Representação esquemática das transições eletrônicas em metaloporfirinas com simetria D_{4h} e em porfirinas base livre com simetria D_{2h} (adaptado a partir da referência [37]).	7
Figura 6. Esquema de formação de porfirinas por meio da condensação entre pirróis e aldeídos em meio ácido [43].	8
Figura 7. Representação esquemática de metaloporfirinas: primeira (a), segunda (b) e terceira geração (c); onde M representa um íon metálico e X e Y representam grupos substituintes volumosos e/ou halogênios.	11
Figura 8. Reação esquemática representando a síntese do PIM1. DMF= dimetilformamida, NMP = 1-metil-2-pirrolidona [80].	14
Figura 9. Alguns exemplos de monômeros A e B que podem ser utilizados na síntese de PIMs, a letra f representa a funcionalidade dos monômeros [76].	15
Figura 10. Representação bi-dimensional de estruturas microporosas de PIMs solúveis (<i>Ladder</i>) (a) e insolúveis (<i>network</i>) (b) .	15
Figura 11. (a) Representação da solubilidade do PIM1, o qual pode ser moldado para formação de membranas, (b) Representação da estrutura contorcida do PIM1, (c) Isoterma de adsorção/dessorção típica de PIMs [76,77,80].	16
Figura 12. Representação esquemática da preparação geral do polímero FeP-PIM [70].	17
Figura 1.1. Estruturas das porfirinas simétricas e não simétricas descritas neste capítulo 1.	24
Figura 1.2. Espectro UV-VIS da porfirina base livre H_2P1 (CH_2Cl_2) (a) e da metaloporfirina $MnP1$ (CH_2Cl_2) (b) , mostrando em destaque as bandas Q de cada composto ampliadas....	34
Figura 1.3. Espectro RMN 1H ($CDCl_3$) da porfirina H_2P1 .	36

Figura 1.4. Espectro vibracional na região do infravermelho da porfirina H ₂ P1 em pastilha de KBr.	36
Figura 1.5. Espectro UV-VIS da (a) porfirina base livre H ₂ P2 (CH ₂ Cl ₂) e da (b) metaloporfirina MnP2 (MeOH). Em destaque é mostrada a região referente às bandas Q em ampliação para cada espectro.	38
Figura 1.6. Espectro RMN ¹ H (CDCl ₃) da porfirina H ₂ P2.	39
Figura 1.7. Espectro UV-VIS da porfirina base livre H ₂ P3 em DMF (a) e da metaloporfirina MnP3 em MeOH (b) , mostrando em destaque as bandas Q.....	40
Figura 1.8. Espectro RMN ¹ H (DMSO) da porfirina H ₂ P3.	41
Figura 1.9. Representação estrutural dos dipirrometanos sintetizados nesse trabalho.	42
Figura 1.10. Representação esquemática da síntese das porfirinas H ₂ P4, H ₂ P4a, H ₂ P4b e H ₂ P4c.	43
Figura 1.11. Representação esquemática dos processos de acidólise e recombinação do dipirrometano [103].	44
Figura 1.12. Espectro UV-VIS da porfirina base livre H ₂ P4 (CH ₂ Cl ₂) (a) e da metaloporfirina MnP4 (MeOH) (b) , mostrando em destaque as bandas Q em ampliação.	44
Figura 1.13. Representação esquemática da síntese das porfirinas H ₂ P5, H ₂ P5a e H ₂ P5b.	45
Figura 1.14. Espectro RMN ¹ H (CDCl ₃) das porfirinas não simétricas (a) <i>trans</i> -A ₂ B ₂ (H ₂ P5), (b) <i>cis</i> -A ₂ B ₂ (H ₂ P5a) e (c) <i>tris</i> -A ₃ B (H ₂ P5b).	48
Figura 1.15. Espectro UV-VIS das porfirinas: <i>trans</i> H ₂ P5 (----) (c= 7,96 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹), <i>cis</i> H ₂ P5a (___) (c= 1,02 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) e <i>tris</i> H ₂ P5b (___) (c= 6,18 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹), com destaque para as respectivas bandas Q em ampliação.....	49
Figura 2.1. Representação esquemática da reação de polimerização para obtenção de novos PIMs empregando-se porfirinas ou metaloporfirinas como monômeros A ou B	51
Figura 2.2. Representação da estrutura dos monômeros A e B utilizados para a síntese dos novos PIMs.	53
Figura 2.3. Representação esquemática da reação entre a porfirina H ₂ P1 e o catecol na proporção em quantidade de matéria de 1:4 [70].	56
Figura 2.4. Representação esquemática da síntese de um novo PIM baseado em porfirina, o qual foi obtido por meio da reação da porfirina H ₂ P1 com o monômero comercial B5 [70].	57
Figura 2.5. Classificação das isotermas de adsorção em seis tipos, segundo a IUPAC [81].	60
Figura 2.6. Isotermas de adsorção (ads) e dessorção (des) de nitrogênio a 77 K (método BET) dos PIMs da classe 1 (P1A, P1AMn, P2A e P3A) e classe 2 (P4A, P5A, P6A e P7A).	61
Figura 2.7. Curva de análise térmica (TGA) do polímero P7A.	63

- Figura 2.8.** Espectros de XPS para os polímeros da classe 2 (P5A, P6A e P7A), mostrando em destaque a região de manganês (Mn2p)..... 66
- Figura 2.9.** Espectros no infravermelho das metaloporfirinas MnP1 (monômero A2) e MnP3 (monômero B4) e dos polímeros obtidos por meio da reação entre ambas as porfirinas (metaladas ou não): P4A, P5A, P6A e P7A (classe 2). 67
- Figura 2.10.** Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral das porfirinas (H₂P1 e H₂P3) e das metaloporfirinas (MnP1 e MnP3). 69
- Figura 2.11.** Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral dos polímeros da classe 1 (P1A, P1AMn, P2A e P3A)..... 69
- Figura 2.12.** Espectro EPR à 77 K para o polímero P7A. 70
- Figura 2.13.** Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral dos polímeros da classe 2 (P4A, P5A e P6A e P7A)..... 72
- Figura 2.14.** RMN de ¹³C de estado sólido do polímero P4A..... 74
- Figura 2.15.** Representação esquemática das reações de oxidação empregando-se como catalisadores os novos sólidos PIMs preparados (catálise heterogênea) ou as metaloporfirinas MnP1 e MnP3 (catálise homogênea), na presença de iodossilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio. 75
- Figura 2.16.** Representação esquemática proposta para a reação catalítica de oxidação de alcenos na presença de metaloporfirinas (no caso uma manganês porfirina Mn^V(O)P), usando PhIO como doador de oxigênio (adaptado a partir da referência [136])..... 76
- Figura 2.17.** Resultados obtidos para oxidação do cicloocteno por PhIO utilizando-se como catalisadores as metaloporfirinas MnP1 e MnP3 em catálise homogênea (barra vermelha) e os sólidos PIMs em catálise heterogênea: classe 1 (barra azul), classe 2 (barra verde), classe 3 (barra rosa) e classe 5 (barra laranja). O rendimento de epóxido (eixo y) foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão. O resultado da reação controle (PhIO+substrato sem catalisador) está representado pela barra de cor preta..... 77
- Figura 2.18.** Resultados obtidos para os testes de reciclabilidade dos PIMs da classe 2 (P5A, P6A e P7A) na oxidação do cicloocteno, empregando-se PhIO como oxidante. O rendimento de epóxido foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão..... 82

- Figura 2.19.** Representação esquemática de hidroxilação de alcanos na presença de uma espécie de metaloporfirina de alta valência (no caso uma manganês porfirina $Mn^V(O)P$) na presença de PhIO como doador de oxigênio (modificado da referência [136])..... 83
- Figura 2.20.** Resultados catalíticos obtidos para oxidação do cicloexano por iodossilbenzeno, na presença dos catalisadores MnP1, MnP2 (catálise homogênea – barra vermelha) e para os sólidos PIMs (catálise heterogênea): classe 1 (barra azul), classe 2 (barra verde), classe 3 (barra rosa) e classe 5 (barra laranja). A porcentagem de seletividade para álcool está representada acima do gráfico (linha triangular preta). O rendimento de cicloexanol e de cicloexanona (eixo y) foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão. Os triângulos pretos representam os valores de % de seletividade da reação a produto álcool. 84
- Figura 2.21.** Resultados obtidos no estudo de reciclabilidade dos sólidos PIMs P3A (classe 1) e P5A, P6A e P7A (classe 2) na oxidação do cicloexano, empregando-se PhIO como oxidante. O rendimento de cicloexanol e cicloexanona foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão. 88
- Figura 2.22.** Representação esquemática da possível clivagem heterolítica (A) e hemolítica (B) da ligação O-O do peróxido de hidrogênio empregado na reação catalítica de oxidação de olefinas na presença de uma ferroporfirina. O caminho C representa reações competitivas que contribuem para a inativação da espécie catalítica. Adaptado da referência [154]. 89
- Figura 2.23.** Proposta do mecanismo da reação de oxidação na presença de H_2O_2 e um co-catalisador (representado por L) [152,153]. 90
- Figura 2.24.** Resultados obtidos para oxidação do cicloocteno por H_2O_2 na ausência ou presença de co-catalisador imidazol, utilizando como catalisadores a metaloporfirina MnP1 (catálise homogênea) ou o sólido P3A (catálise heterogênea). Reações controle foram realizadas com H_2O_2 e substrato na ausência de catalisadores. A porcentagem de conversão da olefina ao epóxido foi calculada com base na quantidade de cicloocteno utilizada. Condições de reação: a) proporção em quantidade de matéria de catalisador: H_2O_2 :substrato de 1:50:2000 (barra vermelha) ou 1:200:2000 (barras azul); b) proporção em quantidade de matéria de catalisador: H_2O_2 :substrato:imidazol de 1:50:2000:2000 (barra roxa) e 1:200:2000:200 (barra verde); temperatura ambiente, 1 h de

reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). (MnP1+PhIO) e (P3A+PhIO) = iodossilbenzeno empregado como doador de oxigênio (ver Figura 2.17), proporção em quantidade de matéria de catalisador:PhIO:substrato de 1:10:1000 (barra rosa e laranja respectivamente). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão..... 91

Figura 3.1. Representação esquemática dos sólidos obtidos nesse capítulo 3 (SP e SMP) empregando-se a porfirina base livre (P) ou a metaloporfirina de manganês (MP) em reação com o MDI. 97

Figura 3.2. Formação de um PU genérico a partir da reação entre um diisocianato e um diol (a) e mecanismo geral da reação isocianato/álcool (b) [163]. 100

Figura 3.3. Representação esquemática da reação utilizada para síntese dos sólidos obtidos nesse capítulo 3 (SP e SMP) empregando-se a porfirina base livre (P) ou a metaloporfirina de manganês (MP) em reação com o MDI. 101

Figura 3.4. Mecanismo de reação de polimerização isocianato/álcool na presença de um catalisador MX_2 [$Sn(C_8H_{15}O_2)_2$] [164]. 103

Figura 3.5. Espectro FTIR da porfirina (P), da metaloporfirina (MP), do MDI e dos sólidos poliméricos SP, SMP1, SMP2 e SMP3. 104

Figura 3.6. Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral da porfirina P (banda Soret= 442 nm) (a) e da metaloporfirina MP (banda Soret= 493 nm) (b). 104

Figura 3.7. Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral do sólido SP (banda Soret= 447 nm) (a) e do sólido SMP1 (banda Soret= 489 nm) (b). 105

Figura 3.8. Curva de análise térmica TGA (curva em cor preta) mostrando sua derivada (curva tracejada) do sólido SP (a) e do sólido SMP2 (b)..... 106

Figuras de Anexos

Figura A1. Espectro MALDI da porfirina H_2P1 134

Figura A2. Espectro MALDI da metaloporfirina MnP1..... 135

Figura A3. Espectro MALDI da porfirina H_2P3 137

Figura A4. Espectro MALDI da metaloporfirina MnP3..... 138

Figura A5. Espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$) para o 5-(pentafluorfenil)dipirrometano (1).. 139

Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) para o 5-(pentafluorfenil)dipirrometano (1).. 139

Figura A7. Espectro de RMN de 1H para o 5-(3,4 dimetoxifenil)dipirrometano (2)..... 140

Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) para o 5-(3,4 dimetoxifenil)dipirrometano (2).
..... 140

Figura A9. Espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$) para a porfirina H_2P4b 141

Figura A10. Espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$) para a porfirina H_2P4c 142

Figura A11. Estrutura obtida para a H_2P5 utilizando-se os dados cristalográficos apresentados anteriormente.	146
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Equipamentos utilizados.....	21
Tabela 1.1. Atribuição das principais bandas observadas no espectro de infravermelho da porfirina base livre H ₂ P1.	37
Tabela 1. 2. Deslocamento químico de RMN de ¹ H (δ, ppm) para as porfirinas <i>trans</i> -A ₂ B ₂ (H ₂ P5), <i>cis</i> -A ₂ B ₂ (H ₂ P5a) e tris- A ₃ B (H ₂ P5b) em CDCl ₃ (Integração e multiplicidade entre parênteses).....	46
Tabela 2.1. Classificação, nome dos PIMs obtidos pela combinação dos monômeros A e B (apresentados na Figura 2.2), área superficial (BET) e a proporção molar dos monômeros empregados (A : B).	53
Tabela 2.2. Valores de área superficial (m ² g ⁻¹) para as diferentes classes de PIMs preparados nesse trabalho.....	62
Tabela 2.3. Resultados da análise de C,H,N (ou C,H,N,F) para os polímeros preparados. .	64
Tabela 2.4. Resultados da análise de ICP-OES para os polímeros preparados.	65
Tabela 3.1. Condições de reação para obtenção de sólidos poliméricos contendo as porfirinas MP ou P.	98
Tabela 3.2. Condições para a reação entre a metaloporfirina MP ou a porfirina P e o diisocianato MDI, massa de sólido obtido e <i>loading</i> (quantidade de matéria de P ou MP por massa (g) do polímero obtido).	102
Tabela 3.3. Catálise de oxidação do cicloocteno utilizando os sólidos sintetizados e PhIO como oxidante para 1 h de reação e temperatura ambiente ^a	107
Tabela A1. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para o composto <i>trans</i> -5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4 dimetoxifenil)porfirina (H ₂ P4).	145

RESUMO

Porfirinas são compostos macrociclos, aromáticos, altamente conjugados, que estão presentes em diversos sistemas biológicos. Esses compostos podem ser sintetizados com grande versatilidade estrutural e possuem aplicação em diversas áreas do conhecimento. Metaloporfirinas (MP) sintéticas têm sido amplamente investigadas como catalisadores em reações de oxidação, principalmente para mimetização das enzimas do citocromo P-450, tanto em estudos de catálise homogênea como heterogênea, apresentando resultados promissores. A catálise heterogênea possui vantagens em relação à homogênea, citando-se principalmente a possibilidade de reuso do catalisador em diversos ciclos catalíticos. Nesse sentido, MP têm sido imobilizadas em diferentes tipos de suportes, tais como sílicas, zeólitas, materiais lamelares e polímeros orgânicos. Além disso, MP têm sido utilizadas como blocos construtores na formação de sólidos poliméricos porosos tais como MOFs (*Metal Organic Framework*), COFs (*Covalent Organic Framework*) e PIMs (*Polymer of Intrinsic Microporosity*). PIMs são materiais altamente rígidos, não cristalinos, no qual a microporosidade se deve a rigidez dos monômeros empregados em sua síntese. PIMs insulúveis contendo porfirinas em suas estruturas foram previamente preparados. A elevada área superficial ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e a estabilidade química destes materiais estimulam a síntese de novos PIMs para uso em catálise heterogênea. Assim, no presente trabalho, porfirinas e metaloporfirinas (simétricas e não simétricas) foram sintetizadas, caracterizadas e empregadas como monômeros na formação de treze novos PIMs, os quais foram caracterizados por diferentes técnicas. A microporosidade dos sólidos poliméricos foi confirmada por meio de medidas de adsorção de nitrogênio utilizando-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller), apresentando valores de área superficial entre 300 a $1270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estudos catalíticos com estes polímeros, em reações de oxidação do cicloocteno e cicloexano e na presença de PhIO revelou resultados surpreendentes e interessantes. Os polímeros apresentaram atividade catalítica similar, ou superior, ao obtido empregando-se a metaloporfirina MnP1 em solução. Tais polímeros também apresentaram capacidade de reuso e mantiveram excelente atividade catalítica e seletividade para o álcool em pelo menos quatro ciclos catalíticos frente à oxidação do cicloexano. Além disso, um dos PIMs sintetizados foi selecionado para testes iniciais para a oxidação do cicloocteno na presença de peróxido de hidrogênio e os resultados indicam que estes polímeros podem ser bons candidatos na presença deste oxidante, proporcionando assim uma tecnologia mais limpa aos processos catalíticos. Porém, estudos para o aprimoramento da atividade catalítica do polímero na presença de peróxido de hidrogênio ainda devem ser conduzidos.

Palavras-Chaves: Porfirina, Polímeros de Intrínseca Microporosidade (PIM), Catálise Homogênea, Catálise Heterogênea, Oxidação.

ABSTRACT

Porphyrins are highly conjugated aromatic macrocyclic compounds that are present in many biological systems. These compounds can be synthesized with great structural versatility leading to a wide range of applications in different fields. Synthetic metalloporphyrins (MP) have been widely used as catalysts in many oxidation processes as models for cytochrome P-450 enzymes, in both homogeneous and heterogeneous catalysis showing promising catalytic results. Heterogeneous catalysis has a number of advantages when compared to its homogeneous analogue, especially regarding the possibility of catalyst recovery and reuse in many catalytic cycles. Hence, seeking heterogeneous catalysts, MP have been immobilized on a wide range of supports, such as silica, zeolites, lamellar materials and organic polymers. Moreover, these macrocyclic compounds have been used as building blocks for the design of porous polymers, such as MOFs (Metal Organic Frameworks), COFS (Covalent Organic Frameworks) and PIMs (Polymers of Intrinsic Microporosity). PIMs are highly rigid amorphous materials for which the microporosity is generated from the rigidity of the monomers used in their synthesis. Insoluble networks PIMs have been prepared previously using porphyrins as monomers. The high surface area (up to $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) and the chemical stability of these materials encourage the synthesis of new network PIMs and their assessment for heterogeneous catalysis. Then, in the present work, porphyrins and metalloporphyrins (symmetric and unsymmetric) were synthesized, characterized and used as monomers to prepare thirteen new PIMs, which were characterized by different techniques. The microporosity of the prepared PIMs was confirmed by nitrogen adsorption, with the calculated Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface areas showing values from 300 to $1270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Catalytic studies showed surprising and interesting results for the oxidation reactions of the substrates cyclooctene and cyclohexane using PhIO as oxidant. The catalytic activity of these polymers were similar or better compared to the ones obtained using the metalloporphyrin MnP1 in solution. The polymers also showed reuse capacity and preserved their excellent catalytic activity and alcohol selectivity in at least four catalytic cycles on cyclohexane oxidation reaction. Furthermore, one of the synthesized PIMs has been selected for initial tests on cyclooctene oxidation reactions using hydrogen peroxide as the oxidant. The results showed that these polymers can also be good catalysts when employing this oxidant, thus providing a cleaner technology process in catalytic reactions. However, studies still should be conducted to improve the catalytic activity of the polymer using hydrogen peroxide.

Keywords: Porphyrin, Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs), Homogeneous Catalysis, Heterogeneous Catalysis, Oxidation.

1. INTRODUÇÃO

Porfirinas são compostos macrociclos, aromáticos, altamente conjugados, que são capazes de se coordenar a uma diversidade de íons metálicos em diferentes estados de oxidação, passando a ser denominadas metaloporfirinas [1,2].

Metaloporfirinas de ocorrência natural possuem papel fundamental na atividade biológica de organismos vivos. As metaloporfirinas de ferro no grupo heme são responsáveis pelo transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina, respectivamente), transferência de elétrons (citocromos) e atividade catalítica (citocromos P-450, cloroperoxidase, *horseradish* peroxidase, etc.) [2-5].

Metaloporfirinas sintéticas são frequentemente utilizadas em estudos biomiméticos de diferentes sistemas biológicos envolvendo esse complexo. Nesse sentido são capazes também de mimetizar o comportamento catalítico de enzimas da família do citocromo P-450, sendo amplamente investigadas como catalisadores em reações de oxidação em estudos *in vitro* [3-7].

A estratégia sintética na preparação de metaloporfirinas tem levado a uma melhora significativa na atividade catalítica desses compostos em reações de oxidação em fase homogênea [3,5-7]. Porém, a busca por catalisadores ainda mais eficientes, seletivos e também reutilizáveis, levou a busca por compostos que pudessem atuar na catálise heterogênea em lugar da homogênea onde quase nunca o composto catalítico pode ser recuperado para posterior reutilização.

A fim de se preparar catalisadores para processos catalíticos heterogêneos, metaloporfirinas passaram a ser imobilizadas em diferentes suportes [8-19], ou utilizadas como blocos construtores na preparação de diferentes estruturas poliméricas [15,20-24].

Por meio dessas estratégias (imobilização e uso como bloco construtor) foi possível, em muitos casos, melhorar a eficiência catalítica da metaloporfirina, quando comparado com a ação do complexo em solução, devido a sua maior estabilidade, e também modular a seletividade dos catalisadores frente a diferentes substratos. Além disso, por meio de tais estratégias, uma das maiores desvantagens da catálise homogênea, que é a dificuldade de recuperação do catalisador, pôde ser superada, visto que estando imobilizado ou insolúvel na forma polímero, os catalisadores podem ser facilmente recuperados do meio de reação por simples filtração, centrifugação ou até mesmo usando barra magnética, em caso de sólidos magnéticos serem usados como suporte da espécie catalítica.

Nesse sentido, nosso grupo de pesquisa tem investigado a imobilização de diferentes metaloporfirinas em compostos inorgânicos rígidos tais como compostos lamelares sintéticos [18], sílica gel [12,15,16,19], argila [17], além da utilização de

metaloportirinas na formação de sólidos poliméricos estruturados, análogos aos MOFs (*Metal Organic Framework*) [15,22,23]. Esses sólidos catalíticos têm sido empregados em reações de oxidação de substratos orgânicos, principalmente de alcenos e alcanos, apresentando atividade catalítica muitas vezes parecida ou superior à catálise em fase homogênea, com a grande vantagem de recuperação e reutilização dos catalisadores em muitos ciclos catalíticos, sem perdas mássicas significativas ou alteração da atividade catalítica.

A formação de estruturas poliméricas orgânicas empregando-se metaloportirinas como monômeros em processos de polimerização é uma nova área de estudo em nosso grupo de pesquisa, iniciado no presente trabalho.

1.1 Citocromo P-450

Citocromo P-450 (CYP) é uma família de enzimas heme monooxigenases que catalisam a transformação de diversas moléculas no sistema biológico, estando presente em todas as formas de vida (bactérias, fungos, plantas, animais, seres humanos). O sítio catalítico ativo destas enzimas, representado na Figura 1, possui uma cavidade hidrofóbica (Figura 1a), relativamente aberta, que contém como grupo prostético heme, a ferro protoporfirina IX (Figura 1b), a qual é responsável pela atividade catalítica dessas enzimas. O íon Fe(III) encontra-se coordenado axialmente à apoproteína por meio de um átomo de enxofre do ligante cisteína proximal (Cys), enquanto a outra posição axial ao ferro está disponível para a ligação e ativação da molécula de O₂ [4,25-27].

O primeiro relato desta enzima foi feito por volta de 1960, quando ela foi encontrada no fígado de porcos e ratos e seu nome se deve à detecção de uma banda em 450 nm no espectro eletrônico da enzima, que se deve ao complexo ferroporfirínico quando coordenado ao monóxido de carbono (P-450-Fe(II)-CO) (banda Soret) [28].

A principal função das enzimas do citocromo P-450 é a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos (Equação 1), envolvendo dois prótons e dois elétrons que são provenientes do redutor celular, NAD(P)H. No processo catalítico a reação típica da classe de enzimas monooxigenases envolve a redução de um átomo de oxigênio, proveniente do oxigênio molecular à água, enquanto o outro átomo da molécula é transferido para o substrato no processo de sua oxidação.

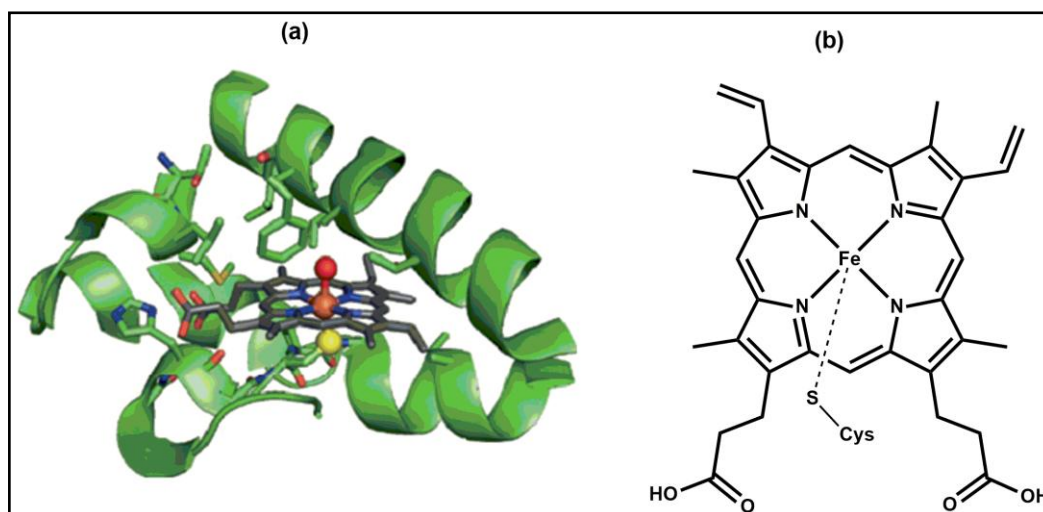


Figura 1. Representação esquemática da enzima citocromo P-450: (a) com destaque para o grupo prostético heme de Fe(III) protoporfirina IX e (b) onde ferro(III) porfirina axialmente coordenada a um resíduo cisteinato (Cys) oriundo da parte proteica da enzima [27].

A reação geral de oxidação pode ser representada conforme a equação 1, para o substrato genérico R-H [4,25,26].



As enzimas CYP são capazes de catalisar uma grande variedade de reações de oxidação, como a hidroxilação de ligações C-H saturadas, a epoxidação de duplas ligações, a oxidação de grupos aromáticos, as desalquilações, as sulfoxidações, entre outras [26]. Sendo assim, elas apresentam importante papel na síntese e transformação de moléculas endógenas, como por exemplo, ácidos graxos, colesterol e hormônios esteróides, bem como no metabolismo de substâncias exógenas, como fármacos, pesticidas, aditivos alimentares, dentre outros [4,26,28].

As reações catalisadas por essas enzimas têm desafiado e intrigado cientistas do mundo inteiro há quase seis décadas. Significante avanço no entendimento do funcionamento dessas metaloenzimas se deve a utilização de técnicas espectroscópicas e de raios X, que permitiram a determinação de espécies envolvidas nos processos catalíticos e uma alta resolução das estruturas enzimáticas. Estudos utilizando metaloporfirinas sintéticas e análises do sistema biológico contribuíram também para o desenvolvimento de propostas do ciclo catalítico da enzima, sendo uma das principais esquematizada na Figura 2 [29-31].

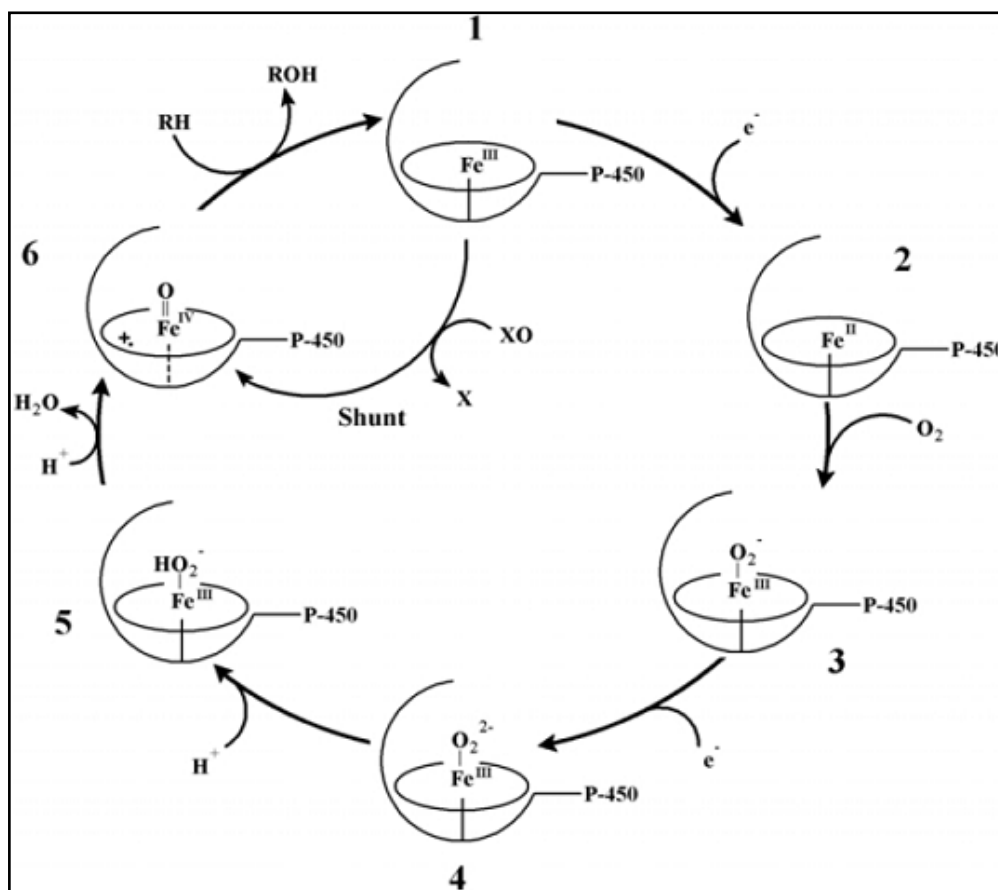


Figura 2. Representação esquemática do ciclo catalítico das enzimas do citocromo P-450 empregando um substrato genérico RH [1,3,4,13].

Segundo o modelo atualmente aceito, o ciclo inicia-se com a aproximação do substrato (RH) à espécie de Fe(III) spin baixo (1), levando a uma redução do estado de oxidação do ferro, que passa para Fe(II) devido à transferência de elétron do NAD(P)H, dando origem à espécie 2. A ligação da molécula de O₂ leva à formação da espécie 3, que após sofrer redução leva à formação do complexo superóxido ([Fe³⁺OO]²⁻) (4). Tal complexo, após rápida protonação é levado a formação da espécie 5. Em seguida, a espécie 5 pode ser protonada levando à eliminação de uma molécula de água e dando origem à espécie catalítica ativa 6, denominada de ferril porfirina π-cátion (OFe^{IV}P⁺). Para esta espécie, dados espectroscópicos indicam que o ferro encontra-se no estado de oxidação IV e o anel porfirínico está mono oxidado. Então, a espécie 6 promove a transferência do átomo de oxigênio para o substrato (RH) e, após isso, o ferro retorna ao seu estado de oxidação de Fe(III) (1), dando início a um novo ciclo. Empregando-se doadores de oxigênio, como o iodosilbenzeno (PhIO), é possível obter a espécie catalítica ativa (6) por meio da coordenação direta do oxigênio (proveniente do PhIO) com a espécie 1. Essa etapa abreviada do ciclo, comprovada em sistemas *in vivo* e *in vitro* utilizando modelos sintéticos é frequentemente denominada de *peroxide shunt* [1,4,13,25,26,31].

1.2 Porfirinas e metaloporfirinas

Porfirinas, cuja estrutura básica está representada na Figura 3, são compostos tetrapirrólicos, intensamente coloridos, que apresentam um macrociclo planar contendo vinte átomos de carbono e quatro átomos de nitrogênio, com aproximadamente 150 pm de lado (considerando o macrocíclico um quadrado) e 70 pm de cavidade [1,32]. A nomenclatura recomendada pela IUPAC sugere a numeração de todos os átomos do macrociclo porfirínico (1 a 24) e baseia-se nas posições dos grupos substituintes do anel. As posições representadas pelos carbonos 5, 10, 15 e 20 são denominadas posições *meso*, e o prefixo “tetrakis” é utilizado para porfirinas com substituintes iguais nessas posições. As posições representadas pelos carbonos 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, são denominadas posições β -pirrólicas, e porfirinas com substituintes nessas posições são denominadas protoporfirinas [2].

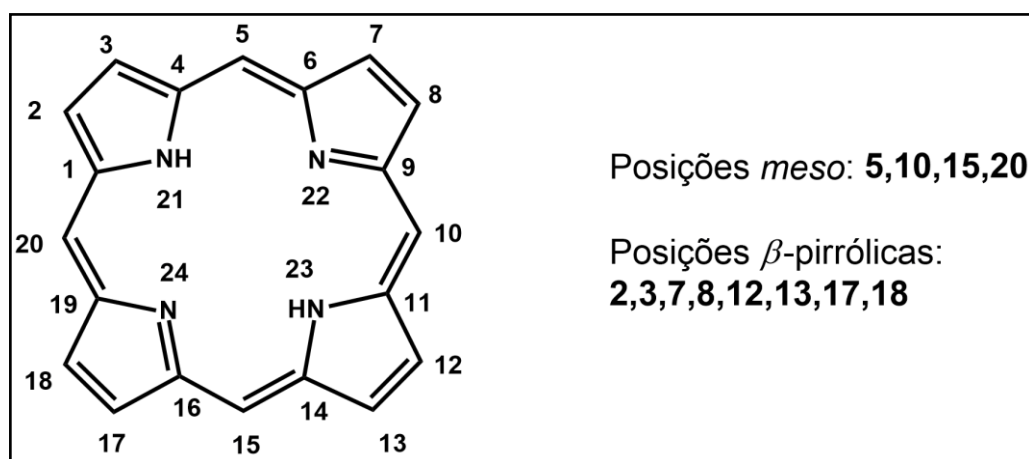


Figura 3. Estrutura esquemática do macrociclo porfirínico.

O macrociclo porfirínico contém um total de 22 elétrons π , dos quais 18 estão em direta conjugação, confirmando a regra de Huckel ($4n+2$) para aromaticidade [33]. Uma das técnicas mais empregadas para caracterização desses compostos é a espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta e visível. Devido à elevada conjugação do macrociclo porfirínico, esses compostos apresentam um espectro eletrônico característico na região do visível, com uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ por volta de 400 nm ($\epsilon \cong 10^5 \text{ cm mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$), denominada banda Soret e geralmente quatro bandas entre 500 e 700 nm ($\epsilon \cong 10^3 \text{ cm mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$) denominadas bandas Q [33,34].

Os átomos de nitrogênio do macrociclo porfirínico podem coordenar-se com uma grande variedade de íons metálicos, passando a ser denominadas metaloporfirinas. O espectro eletrônico de porfirinas base livre muda com a coordenação a um íon metálico, uma vez que ocorre alteração na simetria da molécula [34-36].

O espectro de absorção de metaloporfirinas e porfirinas pode ser entendido por meio do modelo dos quatro orbitais, desenvolvido por Gouterman, o qual propôs que as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ podem ser explicadas considerando os orbitais ocupados de maior energia (HOMO) e os orbitais antiligantes desocupados de menor energia (LUMO). Nesse modelo, metaloporfirinas pertencentes ao grupo de ponto D_{4h} , possuem orbitais HOMO com simetrias a_{1u} e a_{2u} e orbitais LUMO com simetria e_g , conforme representado na Figura 4 [34-36].

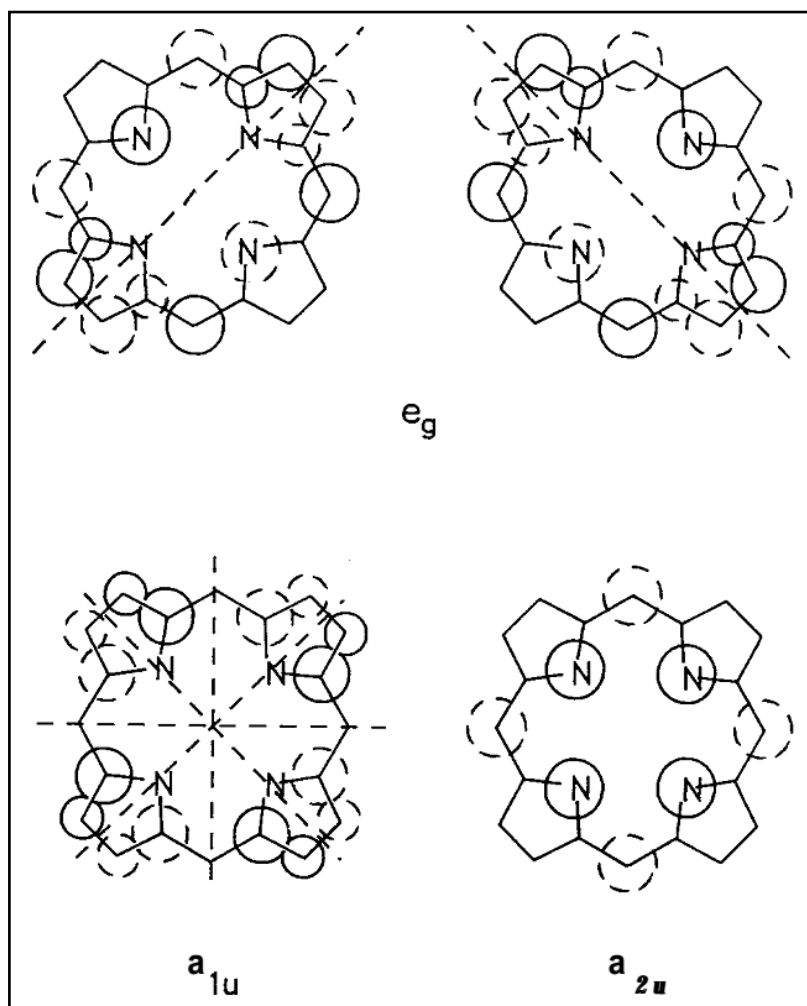


Figura 4. Representação esquemática do modelo dos quatro orbitais desenvolvido por Gouterman para metaloporfirinas (simetria D_{4h}): os orbitais ocupados de maior energia (HOMO) com simetria a_{1u} e a_{2u} , e os orbitais antiligantes de menor energia (LUMO) com simetria e_g [35,36].

A Figura 5 mostra as transições eletrônicas entre os orbitais HOMO e LUMO para metaloporfirinas com simetria D_{4h} , e porfirinas base-livre com simetria D_{2h} .

A banda Soret é atribuída à transição eletrônica do orbital molecular HOMO a_{1u} para o orbital desocupado LUMO e_g . Nas metaloporfirinas (simetria D_{4h}), as bandas Q são

atribuídas as transições do orbital a_{2u} para os níveis vibracionais 0 e 1 do orbital e_g , resultando geralmente em duas bandas Q: Q (1,0) e Q (0,0). Nas porfirinas base livre (simetria D_{2h}) a perda de simetria do anel, leva ao desdobramento do orbital e_g , levando as transições $b_{1u} \rightarrow b_{2g}$ referente ao eixo x, e $b_{1u} \rightarrow b_{3g}$ referente ao eixo y, resultando em quatro bandas Q, representadas em ordem decrescente de energia: $Q_y(1,0)$; $Q_y(0,0)$; $Q_x(1,0)$; $Q_x(0,0)$ [35].

Além da presença ou ausência de metal, a intensidade e o número de bandas Q são dependentes dos substituintes periféricos do anel macrociclo da porfirina [35].

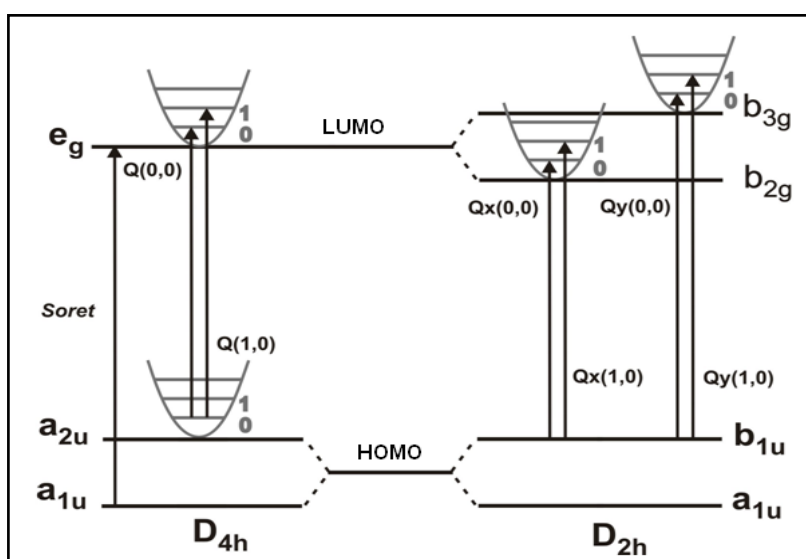


Figura 5. Representação esquemática das transições eletrônicas em metaloporfirinas com simetria D_{4h} e em porfirinas base livre com simetria D_{2h} (adaptado a partir da referência [37]).

1.3 Métodos de síntese de porfirinas

A crescente versatilidade de metodologias sintéticas tem levado a obtenção de uma ampla variedade de compostos porfirínicos.

Porfirinas de origem natural geralmente possuem substituintes nas posições β -pirrólicas e podem ser preparadas por rotas sintéticas que envolvem diversas etapas. Enquanto isso, porfirinas *meso*-substituídas apresentam grande potencialidade de aplicação e podem ser obtidas por rotas sintéticas razoavelmente mais simples [2,38].

O método de síntese mais comum de porfirinas *meso*-substituídas envolve a condensação de pirrol com o aldeído de interesse utilizando-se catalisador ácido. Esse método envolve processos de polimerização e ciclização que dão origem a um intermediário, o porfirinogênio, que pode ser posteriormente oxidado à porfirina correspondente, conforme representado na Figura 6 [39,40]. Nesse sentido, a síntese de tais compostos tem sido realizada principalmente por duas vias gerais: a) síntese total em

uma única etapa, em que os processos de condensação, de ciclização e de oxidação ocorrem simultaneamente ou b) síntese em duas etapas, em que os processos de condensação e de ciclização ocorrem na primeira etapa e o processo de oxidação é realizado posteriormente.

Em 1936, Rothmund sintetizou pela primeira vez a porfirina *meso*-substituída tetrafenilporfirina (TPP), por meio da condensação de pirrol e benzaldeído em um tubo selado, utilizando piridina como solvente, temperatura de 150 °C e tempo de reação de 24 h [41,42]. A reação levou a rendimento baixo do produto desejado e observou-se a formação de um composto verde como subproduto, menos oxidado, denominado de clorina. Além disso, as condições de reação limitavam a quantidade de aldeídos aromáticos resistentes ao processo [38].

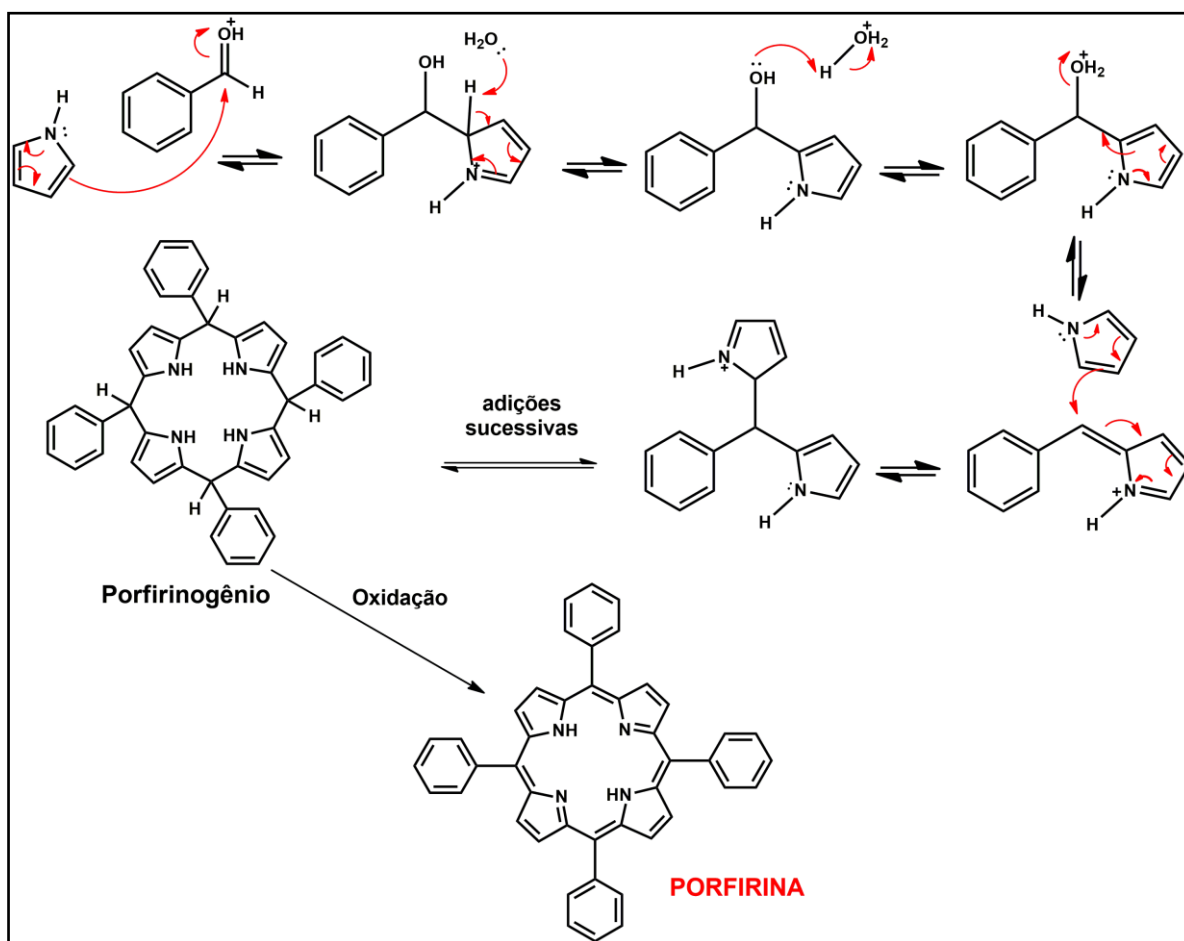


Figura 6. Esquema de formação de porfirinas por meio da condensação entre pirróis e aldeídos em meio ácido [43].

Em 1967, Adler e Longo, aprimoraram o método de síntese da TPP por meio da condensação de pirrol e benzaldeído em ácido propiônico, temperatura de 140 °C e 30 minutos de reação em sistema aberto [44]. Tal reação levou a melhores rendimentos (de até 20%) e possibilitou a utilização de uma grande variedade de aldeídos aromáticos. Essa

metodologia continua a ser amplamente empregada quando grandes quantidades de porfirina são necessárias e em casos em que o aldeído de interesse é capaz de resistir a condições ácidas de reação. Por outro lado, a formação de clorina como subproduto continuou a ser um problema [38].

Uma proposta inovadora na síntese de porfirinas *meso*-substituídas foi desenvolvida por Lindsey e colaboradores na década de 80, a qual é a mais empregada atualmente [39,40]. Nessa metodologia, a síntese da porfirina é realizada em duas etapas sob temperatura ambiente. A primeira etapa consiste na condensação do pirrol e do aldeído (4:4, proporção molar), em diclorometano ou clorofórmio, sob atmosfera inerte, na presença de um catalisador ácido (eterato de trifluoreto de boro ou ácido trifluoracético). Tal condensação deve ser efetuada empregando-se os reagentes em uma concentração determinada (geralmente 10^{-2} mol L⁻¹), levando a formação do porfirinogênio como intermediário, o qual é oxidado a porfirina correspondente após ação de um agente oxidante, geralmente uma quinona, como por exemplo, o 4,5-dicloro-3,6-dioxocicloexa-1,4-dieno-1,2-dicarbonitrila (DDQ) ou o 2,3,5,6-tetraclorocicloexa-2,5-dieno-1,4-diona (*p*-cloranil).

Essa metodologia possibilitou a utilização de aldeídos sensíveis às condições ácidas empregadas na metodologia de Adler, com rendimentos de aproximadamente 30 a 40%, além de prevenir a formação de clorina. Contudo, pode-se citar como desvantagens deste método, a utilização de grande quantidade de oxidante, reagentes geralmente caros e a necessidade dos reagentes estarem diluídos no meio de reação (10^{-2} mol L⁻¹), envolvendo consumo de solvente pré purificado, que podem dificultar a produção de porfirinas em grande escala [38].

Um outro método que vem sendo utilizado foi proposto por Gonsalves e colaboradores, o qual desenvolveu uma metodologia análoga a de Adler, porém empregando uma mistura de ácido acético e nitrobenzeno como solvente [45]. O nitrobenzeno auxilia na oxidação do porfirinogênio a porfirina, reduzindo ou evitando a formação de clorina. Essa metodologia permitiu a obtenção de diversas porfirinas *meso*-substituídas, apresentando como inconveniente o uso de nitrobenzeno, um potencial agente cancerígeno.

Como já enfatizado, o grande interesse na síntese de compostos porfirínicos se deve a sua importância como modelo de diferentes sistemas biológicos. Além disso, essa molécula também apresenta grande versatilidade de usos, sendo estudada em uma ampla gama de aplicações, tais como fotossensibilizadores para terapia fotodinâmica [46], componentes para sensores [47] ou células solares [48] e como catalisadores [3-7].

1.4 Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores em reações de oxidação de hidrocarbonetos

Reações de oxidação de compostos orgânicos, principalmente de alcanos e alcenos, são de grande importância industrial, tanto em síntese orgânica quanto na fabricação de produtos químicos [49,50].

Hidrocarbonetos saturados estão entre os principais produtos da indústria petroquímica e, devido à sua baixa reatividade, são basicamente usados como solventes e combustíveis.

A energia de dissociação das ligações C-H de alcanos lineares é alta (90-104 KJ mol⁻¹), sendo assim, sua oxidação ocorre sob temperaturas elevadas. Dessa forma, há um grande interesse industrial por novos métodos para a oxidação seletiva empregando-se condições brandas de reação [50,51]. Além da oxidação de hidrocarbonetos saturados, a oxidação de alcenos também é de grande importância, uma vez que os epóxidos seletivamente formados nessa reação são usados na síntese de importantes compostos orgânicos, tais como polímeros. Nesse sentido, significantes progressos têm sido alcançados por meio do uso de reações catalíticas, empregando-se principalmente uma ampla variedade de metais como catalisadores, na presença de diferentes oxidantes [49]. Contudo, métodos eficientes, seletivos, que empreguem condições brandas, ainda são os maiores desafios nessa área.

Inspirado nas reações catalisadas pelas enzimas do citocromo P-450, citadas anteriormente, metaloporfirinas sintéticas passaram a ser investigadas como catalisadores biomiméticos em diversas reações de oxidação de substratos orgânicos, mesmo aquelas onde não se tinha conhecimento da atuação desta família de enzimas [3-5,52-55].

Metaloporfirinas sintéticas são potenciais catalisadores na presença de uma grande variedade de oxidantes, como, por exemplo, iodosilbenzeno, hipoclorito, peróxidos orgânicos e inorgânicos, oxigênio molecular, dentre outros [3]. Além disso, a versatilidade do macrociclo porfirínico permite a síntese de diferentes estruturas, o que pode ocasionar em melhores resultados de seletividade e eficiência catalítica [5].

O primeiro sistema sintético baseado em metaloporfirinas, a mimetizar a reação do citocromo P-450 foi relatado por Groves e colaboradores, em 1979. Os autores utilizaram a metaloporfirina sintética cloreto de 5,10,15,20-tetrakis-(fenil)porfirina ferro (III), [Fe(TPP)]Cl, e iodosilbenzeno (PhIO) como doador do átomo de oxigênio, na epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos. Os baixos rendimentos obtidos nas reações foram atribuídos principalmente à destruição oxidativa da porfirina no meio homogêneo de reação durante o processo catalítico [52].

Assim, para minimizar problemas inerentes ao processo catalítico homogêneo, como destruição oxidativa do anel porfirínico e formação de espécies diméricas (metal-oxo), metaloporfirinas mais resistentes aos processos catalíticos passaram a ser sintetizadas e investigadas como catalisadores em fase homogênea [3-6].

Em 1997, Dolphin e colaboradores [5] revisaram e classificaram as estruturas de metaloporfirinas, as quais tinham sido classificadas anteriormente por Meunier [3]. Assim, de acordo com a atividade catalítica, as metaloporfirinas podem ser principalmente divididas em primeira, segunda e terceira geração, conforme apresentado na Figura 7.

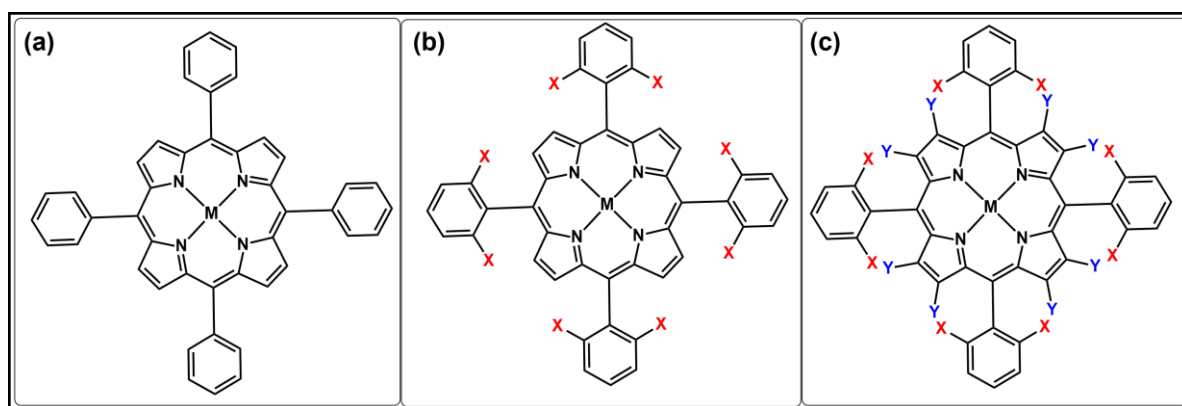


Figura 7. Representação esquemática de metaloporfirinas: primeira (a), segunda (b) e terceira geração (c); onde M representa um íon metálico e X e Y representam grupos substituintes volumosos e/ou halogênios.

As metaloporfirinas de primeira geração foram as primeiras a serem investigadas em estudos catalíticos [52], as quais possuem substituintes fenila nas posições *meso* do anel (5, 10, 15 e 20), como exemplificado pela porfirina TPP (Figura 7a). Essas metaloporfirinas apresentam baixa atividade catalítica em reações de oxidação, uma vez que os grupos fenílicos não protegem eficientemente o macrociclo porfirínico de ataques eletrofílicos, levando à sua rápida destruição oxidativa [52]. Além disso, a ausência de grupos volumosos pode levar a formação de espécies diméricas que muitas vezes são inativas em catálise [3,5].

Quando substituintes retiradores de elétrons e/ou volumosos são introduzidos aos grupos fenílicos (*orto*, *meso* e/ou *para*) das posições *meso* do anel porfirínico, as metaloporfirinas são classificadas de segunda geração (Figura 7b, representados pela letra X). Diversos trabalhos mostram que a presença desses substituintes confere a esses compostos melhor atividade catalítica se comparadas com as de primeira geração, o que está relacionado a efeitos estéricos e eletrônicos [3,5,29,53,54,56,57]. Os grupos volumosos nos anéis fenílicos podem impedir as interações bimoleculares em solução, minimizando a degradação oxidativa do anel porfirínico, prevenindo choques entre espécies ativadas e não

ativadas, ou mesmo impedindo a formação de dímeros. Enquanto, a presença de grupos retiradores de elétrons nos anéis fenílicos aumenta a eletrofilicidade da espécie catalítica ativa, propiciando a oxidação de substratos [3,5].

Metaloporfirinas de terceira geração possuem substituintes retiradores de elétrons e/ou volumosos nas posições *meso* e β -pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18) do anel porfirínico (Figura 7c, representados pelas letras X e Y) [3,5]. A introdução desses substituintes geralmente leva a um melhor desempenho catalítico para estes compostos em solução, por motivos já relatados anteriormente [3,5,6]. Contudo, alguns trabalhos têm mostrado que algumas metaloporfirinas de terceira geração possuem atividade catalítica próxima ou inferior ao observado para seus análogos de segunda geração, em catálise homogênea. Este rendimento catalítico inferior pode ser atribuído à maior distorção do macrociclo causado pela extensa substituição, o que leva à instabilidade da estrutura, facilitando seu rompimento e, portanto, a degradação [58,59].

Metaloporfirinas de segunda ou terceira geração, principalmente de ferro e manganês, são catalisadores eficientes e seletivos em reações de oxidação em fase homogênea [3-6,54,60,61]. Para ambos os metais, uma espécie oxo-metal-porfirina ($M^V(O)P$) é aceita como espécie intermediária ativa em reações de oxidação frente aos diferentes substratos e doadores de oxigênio. A espécie catalítica intermediária, para metaloporfirinas de ferro e manganês, foi isolada e caracterizada por diferentes técnicas espectroscópicas [29,30,54,62].

Além de pesquisas envolvendo metaloporfirinas mais robustas para aplicação em catálise homogênea, a estratégia de heterogeneização desses compostos para estudos em fase heterogênea também tem sido bastante investigada, levando a uma ampla diversidade de novos materiais para aplicação em catálise heterogênea [8-24].

1.5 Metaloporfirinas sintéticas em catálise heterogênea

O desenvolvimento de catalisadores sólidos para aplicação em catálise heterogênea é de grande interesse industrial, visto que tais materiais podem ser recuperados do meio de reação, possibilitando também uma maior pureza dos produtos obtidos [63].

Os processos de heterogeneização de catalisadores são interessantes uma vez que, tal como em sistemas biológicos, o ambiente químico do novo material obtido pode também levar a uma maior proteção do centro catalítico, permitindo um controle ao acesso dos substratos, obtendo-se, em alguns casos, uma seletividade inusitada [64,65].

O potencial desempenho catalítico de metaloporfirinas, principalmente as de segunda geração, em fase homogênea, incentivou os estudos na busca de sólidos

heterogeneizados com esses complexos, ainda mais eficientes, seletivos e com possibilidade de recuperação. Assim, sistemas catalíticos heterogêneos, baseados em metaloporfirinas, têm sido sintetizados e empregados com sucesso em reações de oxidação de substratos orgânicos. Além das vantagens já citadas, o processo de heterogeneização de metaloporfirinas geralmente leva a uma maior estabilidade, apresentando algumas vezes, resultados catalíticos superiores aos da catálise homogênea.

Nesse sentido, metaloporfirinas têm sido imobilizadas em suportes inorgânicos ou orgânicos [8-19], e utilizadas como blocos construtores na preparação de diferentes estruturas poliméricas, insolúveis no meio de reação [20-24].

A imobilização de metaloporfirinas a suportes inorgânicos ou orgânicos pode ser realizada por meio de diferentes tipos de interações [10,19,23], tais como: iônica [57], coordenada [8], covalente [12,19] ou por meio de encapsulação da MP no suporte [10,19].

Metaloporfirinas também podem ser utilizadas como monômeros na preparação de estruturas poliméricas, por meio de mecanismos e técnicas sintéticas já estabelecidas para a polimerização de monômeros tradicionais [66]. Assim, metaloporfirinas podem ser conectadas, entre si ou com outras moléculas, por meio de ligações de hidrogênio, coordenada (axial ao metal) ou covalente [67].

Metaloporfirinas com grupos funcionais reativos nos grupos fenílicos das posições *meso* do anel são interessantes blocos construtores para formação de estruturas poliméricas, levando a formação de materiais insolúveis no meio de reação [20].

Recentemente, a incorporação de metaloporfirinas em materiais porosos tem resultado em estruturas com potencial aplicação em catálise heterogênea, tais como *Metal Organic Frameworks* (MOFs) [24], *Covalent Organic Frameworks* (COFs) [68], *Porous Organic Polymers* (POPs) [69], *Polymers of Intrinsic Microporosity* (PIMs) [70], *Conjugated Microporous Polymers* (CMPs) [71], dentre outros. Tais materiais são micro-, meso- ou macroporosos (2-50 nm), e possuem características interessantes como catalisadores em fase heterogênea, podendo citar a elevada área superficial e a alta densidade de sítios catalíticos ativos, as quais podem aprimorar o acesso dos substratos aos centros ativos, levando a melhores rendimentos catalíticos [72]. Esses materiais possuem ampla aplicabilidade, como por exemplo, para armazenamento de gás [73] e separação de materiais [74], porém sua utilização em catálise heterogênea ainda é pouco explorada.

Materiais orgânicos porosos construídos por fortes ligações covalentes como, por exemplo, os COFs (*Covalent Organic framework*), PIMs (*Polymers of Intrinsic Microporosity*) e CMPs (*Conjugated Microporous Polymers*), apresentam alta porosidade, características estruturais controladas e podem ser obtidos por uma ampla gama de monômeros. COFs são, geralmente, materiais cristalinos, enquanto PIMs e CMPs são materiais não cristalinos. Os materiais cristalinos formam estruturas bem ordenadas e possuem tamanho de poro

uniforme. Enquanto os materiais não cristalinos apresentam estrutura desordenada e maior irregularidade de tamanho de poro [74,75]. Porém, alguns polímeros não cristalinos possuem estreita distribuição de tamanho de poros, mostrando que o ordenamento cristalino não é um pré-requisito para microporosidade. Além disso, a cristalinidade não é necessária para aplicações tecnológicas desses materiais. Apesar da natureza não cristalina de alguns polímeros orgânicos microporosos, eles apresentam-se estáveis sob processos que necessitem a utilização de solventes, como a catálise [76].

1.6 Polímeros de Intrínseca Microporosidade (PIMs)

Polímeros de intrínseca microporosidade (PIMs) são materiais altamente rígidos, não cristalinos, no qual a microporosidade se deve a rigidez dos monômeros empregados em sua síntese. A microporosidade intrínseca desses materiais é definida como: *“uma rede contínua de espaços intermoleculares interconectados, os quais são formados como consequência direta da forma e rigidez dos componentes macromoleculares”* [77].

Para prevenir a relaxação estrutural em um sólido denso, as novas ligações que resultam da reação de polimerização devem ser rígidas com impedimento rotacional. Nesse sentido, um dos métodos usados para a síntese de PIMs é a dupla substituição aromática nucleofílica. Um exemplo de tal polímero está representado na Figura 8, o qual foi denominado PIM1 e envolve a reação entre dois monômeros comerciais, um contendo dois grupos hidroxilas adjacentes (biscatecol) (**A**) e outro contendo átomos de flúor adjacentes (**B**) (podendo ser também átomos de cloro), formando um anel dibenzodioxano (**C**). Para formar um polímero com uma estrutura contorcida, pelo menos um dos monômeros deve forçar a formação deste em uma geometria não linear [76-80].

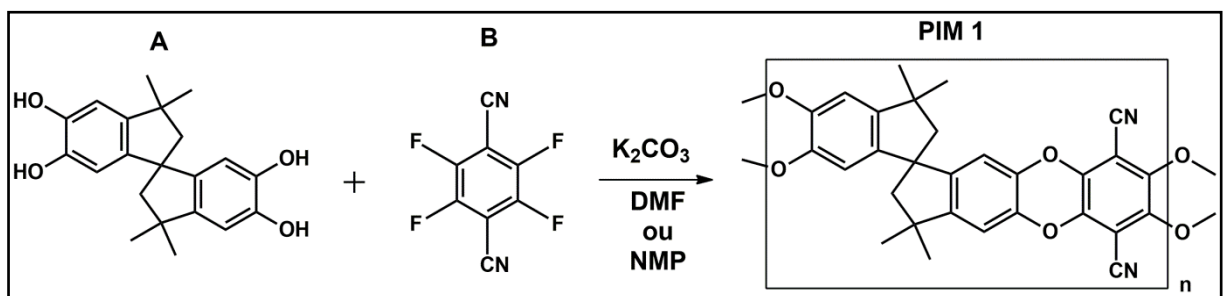


Figura 8. Reação esquemática representando a síntese do PIM1. DMF= dimetilformamida, NMP = 1-metil-2-pirrolidona [80].

Diferentes monômeros **A** e **B** podem ser empregados para a síntese de PIMs, sendo que alguns exemplos estão apresentados na Figura 9. Para que os polímeros apresentem microporosidade, pelo menos um dos monômeros deve possuir um “sítio de contorção”, o

qual pode ser pela presença de um spirocentro (A1 e B8), uma ligação simples covalente com restrição de rotação (A3, B1 e B7) ou uma estrutura rígida não planar (A2, A4 e A6). A reação entre dois monômeros planares (por exemplo, A5 com B4) resulta em um material não poroso [76].

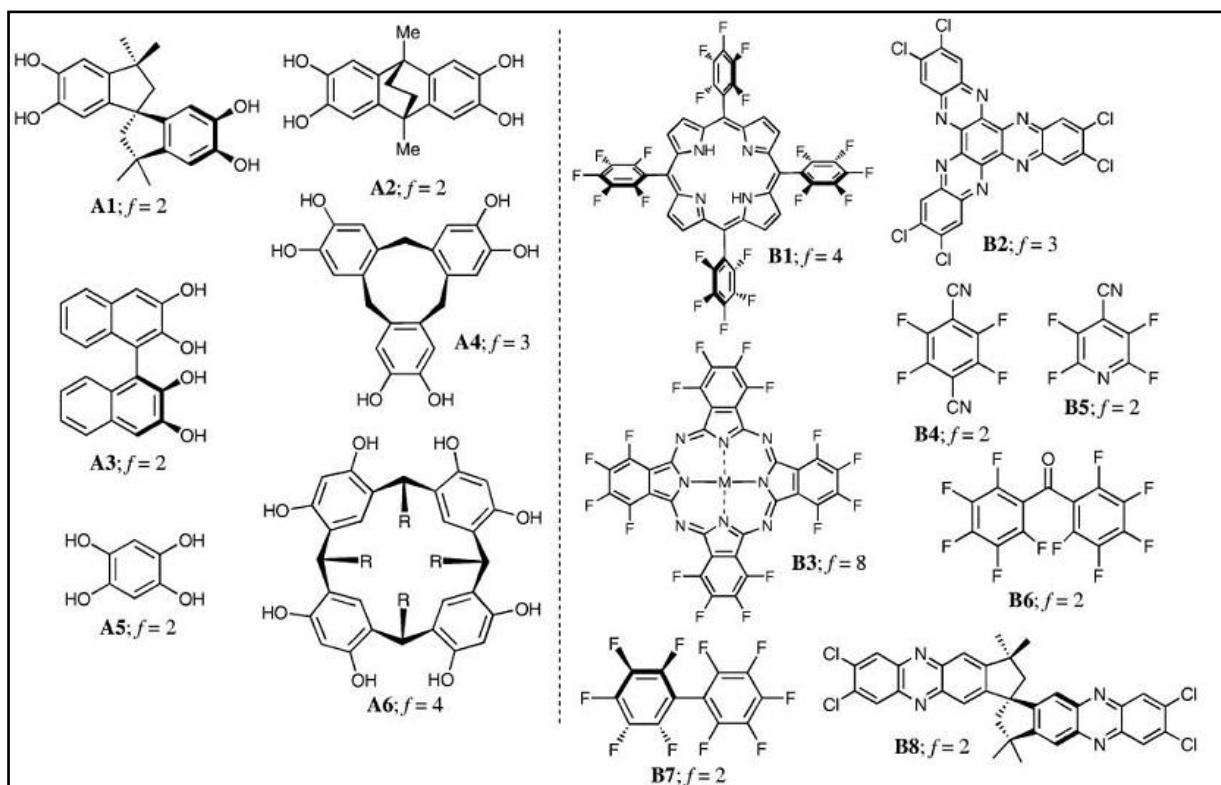


Figura 9. Alguns exemplos de monômeros **A** e **B** que podem ser utilizados na síntese de PIMs, a letra **f** representa a funcionalidade dos monômeros [76].

A combinação entre os monômeros também pode levar a formação de PIMs solúveis (*ladder*) ou insolúveis (*network*) em solventes orgânicos comuns (como THF e clorofórmio) [76,77], conforme mostra a Figura 10.

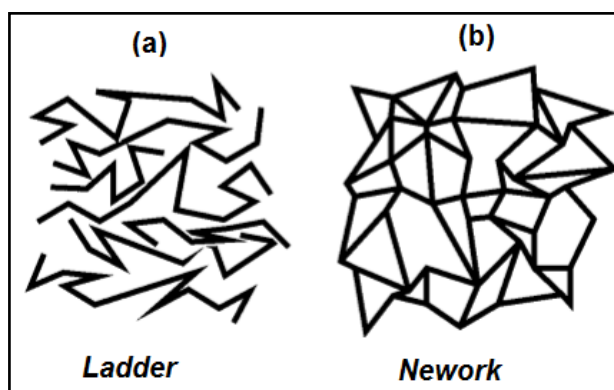


Figura 10. Representação bi-dimensional de estruturas microporosas de PIMs solúveis (*Ladder*) **(a)** e insolúveis (*network*) **(b)**.

A formação de PIMs solúveis geralmente é alcançada empregando dois monômeros com funcionalidade igual a 2 ($f=2$), tal como a reação representada na Figura 8, sendo que cada par de hidroxila ou átomos de flúor adjacente representa um único grupo funcional [76].

PIMs solúveis, tal como o PIM1, podem ser moldados levando a formação de filmes, os quais são utilizados como membranas em processos de separação de gás (Figura 11a). A Figura 11b mostra a representação da estrutura contorcida do PIM1, o qual mantém sua microporosidade tanto na forma de pó quanto em solução ou como membrana [76]. Os PIMs apresentam isoterma de adsorção típicas de materiais microporosos (isoterma do tipo I) [77,81], como representado pela isoterma de adsorção do PIM1 (Figura 11c).

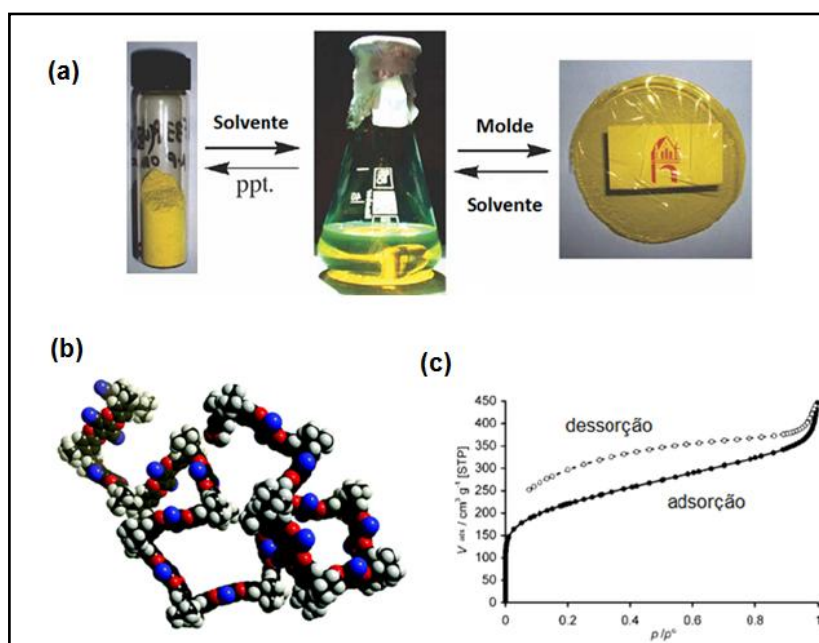


Figura 11. (a) Representação da solubilidade do PIM1, o qual pode ser moldado para formação de membranas, (b) Representação da estrutura contorcida do PIM1, (c) Isoterma de adsorção/dessorção típica de PIMs [76,77,80].

A formação de polímeros insolúveis com estrutura tridimensional é obtida quando pelo menos um dos monômeros utilizados possui funcionalidade maior do que 2 ($f>2$) [76,77]. Porfirinas e ftalocianinas foram utilizadas previamente para síntese de PIMs insolúveis, os quais apresentaram elevada área superficial ($\sim 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [70,78].

McKeown e colaboradores relataram a síntese de um PIM insolúvel por meio da reação do monômero **A1** (*5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane*) e a porfirina base livre 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorfenil)porfirina, $[\text{H}_2(\text{TPFPP})]$ **B1**, realizando-se uma posterior metalação da rede polimérica com FeCl_3 , originando o composto FeP-PIM (Figura 12). Esse composto apresentou área superficial de $866 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que corrobora a sua microporosidade. A aplicação do material como catalisador foi testada utilizando-se a

oxidação da hidroquinona, mostrando resultados catalíticos superiores aos apresentados pela ferroporfirina análoga [Fe(TPFPP)] em solução [70,79].

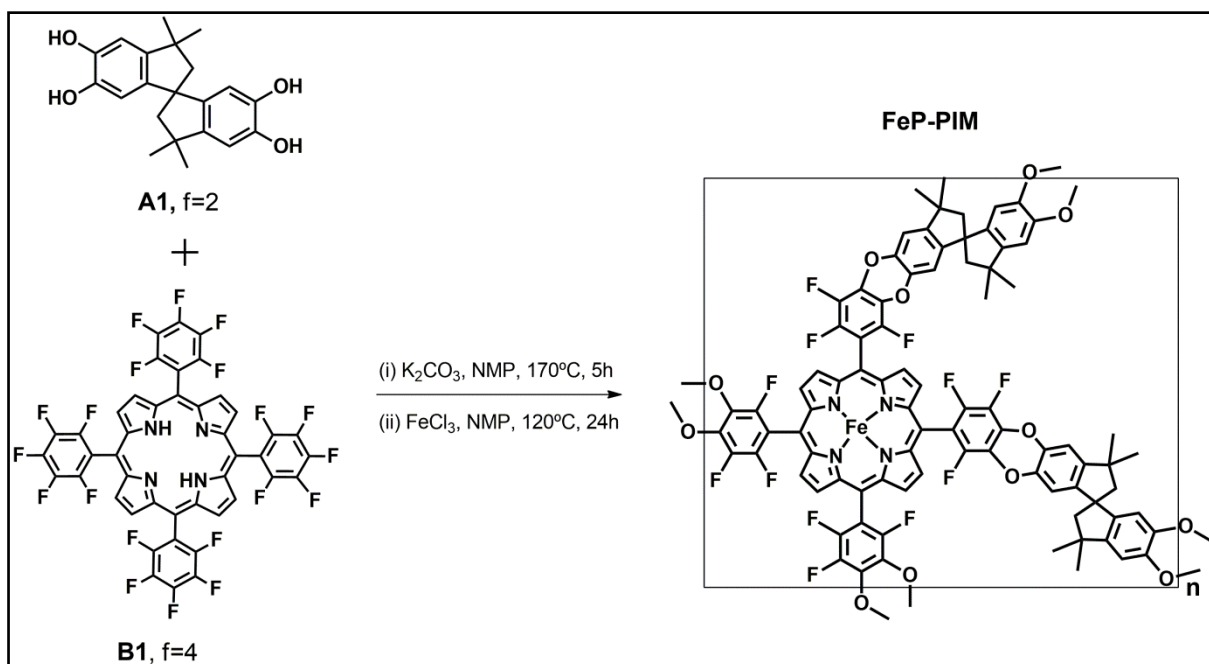


Figura 12. Representação esquemática da preparação geral do polímero FeP-PIM [70].

A possível utilização de metaloporfirinas como blocos construtores em redes poliméricas orgânicas é uma área em expansão e de grande interesse científico. Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal sintetizar estruturas poliméricas baseadas em PIMs contendo porfirinas e metaloporfirinas para aplicação em catálise heterogênea na oxidação de substratos orgânicos.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi planejar, sintetizar e caracterizar materiais orgânicos poliméricos baseados em porfirinas e metaloporfirinas, visando a sua utilização em catálise heterogênea em reações de oxidação do cicloocteno e cicloexano.

Para esse fim, porfirinas e metaloporfirinas de Mn(III) (simétricas e não simétricas) foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas como monômeros na preparação de estruturas poliméricas insolúveis em solventes orgânicos comuns.

As metaloporfirinas de Mn(III) foram investigadas em estudos catalíticos em fase homogênea na oxidação do cicloocteno e cicloexano. Enquanto os sólidos poliméricos obtidos nas reações de polimerização foram investigados em estudos catalíticos em fase heterogênea na oxidação dos mesmos substratos.

Esse trabalho também teve como objetivo estudar a atividade catalítica dos sólidos poliméricos em diversos ciclos catalíticos, fazendo comparação entre os compostos obtidos, tanto em catálise homogênea quanto em heterogênea.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e solventes

Todos os solventes e reagentes utilizados nesse trabalho foram de grau comercial ou analítico sem qualquer tratamento prévio (com exceção dos citados). Após o uso, todos os reagentes foram descartados em recipientes apropriados e, quando possível, recuperados e reutilizados.

Acetato de manganês(II) [Mn(CH₃COO)₂] anidro– Aldrich (98%).

Acetato de manganês di hidratado [Mn(CH₃COO)₂]•2H₂O- Synth (99%).

Acetato de etila (C₄H₈O₂) – VWR Chemicals Prolab (99,9%).

Acetona (C₃H₆O) – VWR Chemicals Prolab (100%).

Acetonitrila grau espectroscópico (CH₃CN) – Sigma Aldrich (99,9%). Foi armazenada em frasco escuro a 5 °C e desaerada antes do uso.

Alumina neutra (500-200 µm, 60Å)- Acros Organics.

Ácido acético glacial (C₂H₄O₂) – Fisher Scientific (99,8%).

Ácido propiônico (C₃H₆O₂) – Acros Organics (99%).

Ácido trifluoracético (C₂HF₃O₂)- Fluorochem (99%).

Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃)- Fisher Scientific (100%).

Brometo de potássio (KBr) - Vetec (99,0%).

Bromobenzeno (C₆H₅Br) – Sigma Aldrich (99,5%).

Carbonato de potássio anidro (K₂CO₃)- Fisher Scientific (99%).

Ciclohexano (C₆H₁₂) – Synth (99%).

Cicloocteno (C₈H₁₄) - Fluka (90,0%). Foi previamente purificado em coluna cromatográfica de alumina neutra como fase estacionária para retenção de contaminantes tais como peróxidos, além de outros produtos de oxidação.

Clorofórmio (CHCl₃)- VWR Chemicals Prolab (99,9%).

Clorofórmio deuterado (CDCl₃) – Aldrich (99,8%).

2,3-Dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona, DDQ (C₈Cl₂N₂O₂)- Merck (98%).

Diclorometano (CH₂Cl₂)- VWR Chemicals Prolab (99,9%).

Diclorometano grau espectroscópico (CH₂Cl₂) - Vetec (99,9%). Foi armazenado em frasco escuro a 5 °C e desaerado antes do uso.

Dietil éter (C₄H₁₀O) – Aldrich (99,8%).

Diisocianato de 4,4' difenil metano (MDI) (C₁₅H₁₀N₂O₂) – Arinos Química LTDA.

Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO) (C₂H₆OS) - Aldrich (99,8%).

3,4 dimetoxibenzaldeído (C₉H₁₀O₃) – Aldrich (99%).

Éter de petróleo (40-60 °C) – Fisher.

Hidróxido de sódio (NaOH)- Fisher Chemicals.

Hexano (C₆H₁₄)- Aldrich (99,8%).

Iodosilbenzeno (PhIO) (C₆H₅IO) – Sintetizado em nosso laboratório de pesquisa por meio da hidrólise alcalina do diacetato iodosilbenzeno a partir do método descrito por Sharefkin [82]. A determinação da pureza (~99,0%) foi efetuada por titulação iodométrica [83] e o produto foi estocado a 5 °C ao abrigo de luz.

Metanol (CH₃OH) – Fisher Scientific (99%).

Metanol deuterado (MeOD)– Cambridge Isotope Laboratories, Inc (99,8%).

Metanol grau espectroscópico (CH₃OH) – Vetec (99,9%)

1-metil-2-pirrolidona (NMP) (C₅H₉NO) – Aldrich (97%).

N,N' – Dimetilformamida (C₃H₇NO) (DMF) - Synth (99,8%). Para síntese do poliuretano (PU) o DMF foi destilado sob vácuo a 60 °C.

Nitrobenzeno- (C₆H₅NO₂) Synth (99,0 %).

Octanoato de estanho II (Sn(Oct)₂) – Aldrich.

n – octanol (C₈H₁₈O) – Sigma Aldrich (99,0%).

Peneiras moleculares (3 e 4 Å) – Merck. Utilizadas para 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.

Pentafluorbenzaldeído (C₆F₅CHO)- Fluorochem (98%).

Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) solução 35%- Synth.

Pirrol (C₄H₅N)- Alfa Aesar (98,0 %), previamente destilado a pressão reduzida.

Placas para CCD (cromatografia em camada delgada) – Merck.

Sílica gel – Geduran (tamanho de poro de 60 Å, 40-63 μm).

Sulfito de sódio (Na₂SO₃) – Cinética Química (98,0%).

Tetracloro-1,4-benzoquinona (p-cloranil) (C₆Cl₄O₂) – Alfa Aesar (97%).

Tetraidrofurano (C₄H₈O) (THF) – VWR Chemicals Prolab (99,9%).

Tolueno (C₇H₈) - Fisher.

Tribrometo de boro (BBr₃)- Acros Organics (99%)

Trifluoreto de boro dietil éter (BF₃OC₄H₁₀) - Sigma Aldrich.

Trietilamina (C₆H₁₅N) - Sigma Aldrich (99%).

3.2 Aparelhos e dispositivos utilizados

Tabela 1. Equipamentos utilizados.

EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO
Agitador Vortex	Certomat MV
Aquecedor magnético	IKA-RCT basic
Balança analítica digital	Mettler Toledo
Balança analítica digital	Ohaus, carga máxima 160g, d = 0,0001mg
Banho de ultrassom	Ultrasonic Cleaner – 1450 USC – UNIQUE
Centrífuga	Centribio
Estufas	Neuoni
Estufa à vácuo	Technico
Evaporador rotatório	Buchi
Evaporador rotatório	Quimis
Manta de aquecimento e agitação	Corner
Mufla (0-1100°)	EDG-CON3P
Sonicador	Fisher Scientific

3.3 Métodos

Os compostos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) - Os espectros eletrônicos dos compostos macrociclo foram obtidos usando células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. Todas as medidas foram realizadas entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm (espectrofotômetro Varian Cary 100- DQUI-UFPR, ou UV 1800 Shimadzu - School of Chemistry- University of Edinburgh).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) - Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 scans (BOMEM Hartmann & Braun MB-Serie-IR- DQUI-UFPR, ou Affinity-1S Shimadzu (ATR)- School of Chemistry- University of Edinburgh).

Ressonância magnética nuclear (RMN) - As análises de RMN de ^1H e de ^{13}C foram efetuadas em solução e os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando-se um espectrômetro Bruker Avance III 500 MHz utilizando CDCl_3 ou DMSO como solventes (School of Chemistry- University of Edinburgh).

Ressonância magnética nuclear de estado sólido - A análise de RMN de ^{13}C em amostra no estado sólido foi realizada em um espectrômetro Varian VNMRS 100 MHz (EPSRC National Solid-state NMR Service -Durham University).

Difratometria de raios X de monocristal (DRX) - Os dados foram coletados a 100 K utilizando radiação síncrotron empregando-se o difratômetro i19-FFD-air Pilatus M2 (Si 111 radiação monocromática)- (Diamond Light Source-UK).

Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) - Medidas de EPR foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas ou amostras em solução. As amostras foram acondicionadas em tubo de quartzo e levadas para análise no aparelho. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente ou a 77 K, em espectrômetro Bruker EMX Plusna banda-X (aproximadamente 9,5 GHz) (DQUI-UFPR).

Análise Térmica (TGA) - As amostras sólidas foram analisadas sob nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 30 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (STA 449 F3 Jupiter- DQUI-UFPR, ou SDT Q 600 School of Chemistry- University of Edinburgh).

Espectrometria de massa (MALDI ou EI) - As análises de massa foram realizadas em um espectrômetro Bruker Ultraflex (School of Chemistry- University of Edinburgh).

Análise química elementar (CHN ou CHNF) - A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio (e flúor) foi realizada em um analisador elementar (Carlo Erba Flash 2000 - London Metropolitan University ou Series II 2400 Perkin Elmer-UFPR).

Análises texturais - A área superficial aparente dos polímeros foi medida por meio do método Brunauer–Emmitt–Teller (BET) utilizando-se medidas de adsorção de nitrogênio a 77 K (SA 3100 Coulter) (School of Chemistry- University of Edinburgh).

Espectroscopia de emissão óptica com fonte de plasma acoplado (ICP-OES) - As amostras foram analisadas utilizando o equipamento Perkin Elmer Optima 5300 DV. O

instrumento foi operado em modo axial empregando-se quantificação por calibração utilizando-se solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de padrão de manganês (Fisher Scientific UK LTD Bishop Meadow Road, Loughborough, Leicestershire LE11 5RG) diluído com HNO₃ 2% v/v (Merk Aristar Grade). As amostras sólidas foram tratadas com o HNO₃ 2% v/v até solubilização total (School of Chemistry – University of Edinburgh).

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) - Realizada para avaliar a composição da superfície dos polímeros (XPS- Nexus, EPSRC service, Newcastle).

Cromatografia em fase gasosa (CG) - A quantificação dos produtos das reações catalíticas foi realizada por cromatografia em fase gasosa no equipamento Agilent modelo 6850 com um computador acoplado no qual os cromatogramas foram registrados, com detector de ionização de chama. Foi elaborada uma curva de calibração, com a utilização do *n*-octanol ou bromobenzeno como padrão interno para determinar os tempos de retenção dos produtos. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. A temperatura utilizada no injetor foi de 200 °C e do detector de 250 °C. O método de análise utilizado foi o de programação de temperatura (Temperatura inicial: 80 °C, Temperatura final: 200 °C, taxa de elevação de temperatura de 5 °C min⁻¹). A análise quantitativa foi feita por padronização interna (Laboratório de Bioinorgânica e catálise).

CAPÍTULO 1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PORFIRINAS SIMÉTRICAS E NÃO SIMÉTRICAS E SEUS ANÁLOGOS METALADOS COM MANGANÊS(III)

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (a) Síntese e caracterização de porfirinas base livre (H_2P_x) simétricas ($R_1=R_2=R_3=R_4$) e não simétricas ($R_1=R_3$ e $R_2=R_4$), cujas estruturas estão representadas na Figura 1.1.
- (b) Metalação das porfirinas sintetizadas no item (a) com íons manganês e caracterização (MnP_x).
- (c) Elucidação da estrutura cristalina da porfirina inédita H_2P_5 por meio da difração de raio X de monocristais.



Figura 1.1. Estruturas das porfirinas simétricas e não simétricas descritas neste capítulo 1.

1.2 PROCESSOS EXPERIMENTAIS

1.2.1 Síntese das porfirinas base livre simétricas

As porfirinas simétricas foram sintetizadas segundo a metodologia proposta por Gonsalves (H₂P1) [45] e pela metodologia proposta por Adler e Longo (H₂P2) [44]. Enquanto a porfirina H₂P3 foi obtida pelo processo de demetilação da porfirina H₂P2 [84], como será descrito a seguir. As porfirinas simétricas foram caracterizadas por UV-VIS, FTIR, RMN de ¹H e espectrometria de massa (MALDI).

1.2.1.1 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorfenil)porfirina (H₂P1)

A porfirina H₂P1 foi sintetizada seguindo a metodologia descrita por Gonsalves [45]. Em um balão de fundo redondo de 1 boca e 1 L, foram adicionados 150 mL (1460 mmol) de nitrobenzeno e 200 mL (3490 mmol) de ácido acético glacial. Em seguida, o reagente pentafluorbenzaldeído (4,5 mL- 40 mmol) foi adicionado lentamente ao balão com o auxílio de uma pipeta e então, adicionou-se 2,5 mL (40 mmol) de pirrol gota a gota. O balão foi acoplado a um sistema de refluxo, cuja temperatura já estava ajustada em 120 °C. O sistema foi mantido sob refluxo e agitação magnética, por 1 h, a temperatura controlada de 120 °C. Após esse período, o aquecimento foi desligado e o sistema foi mantido sob agitação magnética até atingir a temperatura ambiente. O nitrobenzeno e o ácido acético foram removidos por meio de evaporação a pressão reduzida para secagem parcial do sólido. Em seguida, o sólido, contendo ainda um pouco dos solventes da síntese, foi solubilizado em uma pequena quantidade de CHCl₃, utilizando-se um banho de ultrassom por 30 minutos para garantir a completa solubilização. Essa solução foi aplicada a um funil de placa porosa contendo sílica gel. A sílica gel foi inicialmente eluída com hexano, observando-se a separação de uma faixa amarela. Com uma mistura clorofórmio:hexano (1:5 v/v) foi possível remover a fração amarela, relativa a impurezas da síntese. A remoção da porfirina foi feita utilizando-se a mistura clorofórmio:hexano (1:2 v/v) e por fim, CHCl₃. O processo de separação foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-VIS e cromatografia em camada delgada (CCD). As frações isoladas contendo o produto foram secas com auxílio de um evaporador rotatório. A porfirina foi recristalizada em clorofórmio:metanol (1:4 v/v) obtendo-se cristais roxos (1,0 g, 11,4% de rendimento).

1.2.1.2 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H₂P2)

A porfirina H₂P2 foi sintetizada segundo a metodologia descrita por Adler e Longo [44]. Em um balão de fundo redondo de 2 bocas e 500 mL foram adicionados 12,0 g (72 mmol) de 3,4-dimetoxibenzaldeído e 200 mL de ácido propiônico. O balão foi conectado a um sistema de refluxo, sobre agitação magnética e a temperatura foi ajustada para 141 °C. Quando o sistema atingiu essa temperatura, adicionou-se 5,0 mL (72 mmol) de pirrol recém destilado. Nessa etapa a solução passou de amarelo claro para marrom escuro. Após 30 minutos de refluxo, cessou-se o aquecimento, deixando-se o sistema sob agitação branda por 24 h. Após esse período, adicionou-se uma pequena quantidade de metanol ao sistema observando-se a formação de um precipitado roxo. Então, a suspensão foi filtrada obtendo-se o sólido roxo da porfirina desejada, H₂P2, que foi lavada sob refluxo com metanol e filtrada. A porfirina foi então cristalizada em diclorometano:metanol (1:4 v/v) (1,85 g, 12% de rendimento).

1.2.1.3 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirina (H₂P3)

A síntese da porfirina H₂P3 foi realizada por meio da demetilação da porfirina H₂P2, utilizando-se tribrometo de boro (BBr₃) [84]. Para isso, 600 mg (0,7 mmol) da porfirina H₂P2 foram transferidos para um balão de fundo redondo de 100 mL, o qual foi mantido sob agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. O sistema foi acoplado a um banho de gelo, e, então, adicionou-se 50 mL de diclorometano seco. Em seguida, 0,7 mL (7,0 mmol) de BBr₃ foi adicionado lentamente. Nessa etapa a solução da porfirina em diclorometano passou de roxa para verde, devido a protonação dos nitrogênios internos do anel macrociclo. A reação foi mantida em banho de gelo, agitação e atmosfera de nitrogênio por 1 h. Após esse período, removeu-se o banho de gelo e deixou-se a reação prosseguir por aproximadamente 24 h. A reação foi interrompida pela adição de gelo (aproximadamente 50 mL), e acetato de etila foi utilizado para extração da porfirina. A fase orgânica foi lavada com solução aquosa saturada de NaHCO₃ e com água, até tornar-se roxa novamente. Após a lavagem e extração, o solvente foi eliminado em evaporador rotatório e a porfirina H₂P3 obtida foi mantida sobre atmosfera de nitrogênio (0,45 g, 86,5% de rendimento).

1.2.2 Síntese das porfirinas base livre não simétricas

As porfirinas não simétricas foram sintetizadas segundo a metodologia proposta por Lindsey e colaboradores [85,86]. Tal metodologia envolve a condensação entre dipirrometanos e aldeídos, conhecida como condensação do tipo McDonald 2+2. Assim, a síntese e caracterização dos referidos dipirrometanos será detalhada primeiramente, e em seguida, a síntese das porfirinas não simétricas.

A síntese dos dipirrometanos foi realizada segundo a metodologia proposta por Lee e Lindsey [85], em que se usa um excesso de pirrol para formação do dipirrometano desejado. Uma vantagem desse método é a não utilização de solventes, uma vez que o pirrol atua como reagente e solvente para a reação.

Os dipirrometanos foram caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C e espectrometria de massa (ionização por elétrons). As porfirinas não simétricas obtidas foram caracterizadas por UV-VIS, RMN de ^1H , FTIR e espectrometria de massa (MALDI).

1.2.2.1 Síntese do 5-(pentafluorfenil) dipirrometano (1)

O pentafluorbenzaldeído (2,45 g, 12,5 mmol) foi transferido para um balão de fundo redondo (2 bocas, 100 mL), o qual foi mantido sob atmosfera de nitrogênio por aproximadamente 15 minutos. Então, adicionou-se o pirrol recém destilado (35 mL, 500 mmol) e a mistura foi mantida no escuro, sob agitação magnética e sob borbulhamento com nitrogênio por mais 15 minutos e em seguida adicionou-se o ácido trifluoracético (96 μL , 0,12 mmol). A reação foi mantida por mais 30 minutos e após esse período a solução foi transferida para um funil de separação e diluída usando-se 50 mL de diclorometano. Essa solução foi então lavada com solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L (2 vezes, usando 25 mL cada) e uma vez com água (50 mL). A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 sólido, filtrada e o diclorometano foi removido utilizando evaporador rotatório a 25 °C. O pirrol que não reagiu foi recuperado por destilação a pressão reduzida a 35 °C. O sólido do produto resultante foi completamente seco utilizando-se hexano como solvente de arraste e evaporador rotatório. O produto sólido foi então solubilizado em uma pequena quantidade de diclorometano e foi purificado por cromatografia em coluna (20 cm de altura e diâmetro interno de 6 cm) utilizando sílica com fase estacionária e éter de petróleo (contendo 1% de trietilamina) como eluente. A reação foi acompanhada por CCD e as primeiras frações removidas da coluna não continham o produto. A eluição do produto foi possível utilizando uma mistura acetato de etila/éter de petróleo (1:4 v/v). O produto final de cor amarela clara foi triturado com hexano e filtrado em funil de placa porosa e seco a vácuo sob atmosfera de nitrogênio, obtendo-se um sólido branco (2,7 g, 69,2% de rendimento).

1.2.2.2 Síntese do 5-(3,4-dimetoxifenil) dipirrometano (2)

O 3,4-dimetoxibenzaldeído (1,2 g, 7,22 mmol) foi transferido para um balão de fundo redondo (2 bocas, 100 mL), o qual foi mantido sob atmosfera de nitrogênio por aproximadamente 15 minutos. Então, adicionou-se o pirrol recém destilado (20 mL, 289 mmol) e a mistura foi mantida no escuro, sob agitação magnética e sob borbulhamento com nitrogênio por mais 15 minutos e em seguida adicionou-se o ácido trifluoracético (55 μ L, 0,72 mmol). Então, seguiram-se os mesmos procedimentos descritos para o dipirrometano (1). O produto final apresentava-se amarelo claro, então este foi triturado com hexano e filtrado, obtendo-se um sólido ainda levemente amarelo (1,15 g, 56,7% de rendimento).

1.2.2.3 Síntese da *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difetil)porfirina (H₂P4)

A síntese da porfirina *trans* H₂P4 foi realizada segundo a metodologia proposta por Lindsey e colaboradores, com algumas modificações [85].

Em um balão de fundo redondo (3 bocas, 500 mL), adicionou-se o 5-(pentafluorfenil) dipirrometano (1) (1,0 g; 3,20 mmol) e o benzaldeído (320 μ L; 3,20 mmol). O balão foi acoplado a um sistema de refluxo e mantido sob atmosfera de nitrogênio. Depois de 10 minutos, o diclorometano seco foi transferido ao balão (320 mL) e após mais 15 minutos adicionou-se o catalisador ácido eterato de BF₃ (40 μ L). O sistema foi mantido no escuro, sob agitação magnética, atmosfera de nitrogênio, a temperatura ambiente por 24 h. Após esse período, observou-se que o solvente diclorometano havia parcialmente evaporado, restando aproximadamente 100 mL no balão. Então, o solvente foi repostado e o oxidante *p*-cloranil foi adicionado (0,6 g; 2,4 mmol). A reação foi mantida por mais 2 h e então o solvente foi removido utilizando o evaporador rotatório. O sólido bruto, de cor preta, foi solubilizado em uma mínima quantidade de diclorometano e pré purificado em coluna cromatográfica contendo sílica como fase estacionária (20 cm de altura e diâmetro interno de 6 cm) usando diclorometano como fase eluente. A fase diclorometano recolhida da coluna e contendo o produto desejado foi seca por evaporação do solvente e o sólido cristalizado em mistura diclorometano:metanol (1:4 v/v). Por meio da técnica de espectrometria de massa (MALDI) foi possível observar a presença de três porfirinas. Diante desse resultado foi realizada uma análise de CCD (diclorometano:éter de petróleo, 1/3), pelo qual foi possível observar a separação das três porfirinas em questão. Preparou-se então uma nova coluna cromatográfica de sílica para a separação dessas três porfirinas presentes no sólido utilizando como fase eluente uma mistura de solventes (diclorometano:éter de petróleo, 1/3), o que possibilitou a separação dessas porfirinas. A porfirina desejada foi

eluída na segunda fração (0,25 g, 20% de rendimento) contendo porém pequena contaminação do seu isômero *cis*. A separação dos isômeros não foi realizada.

Uma outra tentativa de síntese da porfirina *trans* pura foi realizada empregando-se um menor tempo de reação (apenas 1 h antes de adição do oxidante e empregando-se DDQ como oxidante, porém a contaminação com o isômero *cis* persistiu e o rendimento foi aproximadamente o mesmo (20%).

1.2.2.4 Síntese da *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H₂P5)

A síntese da porfirina inédita *trans* H₂P5 foi realizada seguindo a metodologia proposta por Lindsey e colaboradores [86]. Em um balão de 3 bocas e 1 litro adicionou-se o 5-(3,4-dimetoxifenil) dipirrometano (2) (1,29 g; 4,57 mmol) e o pentafluorbenzaldeído (0,9 g; 4,57 mmol). O balão foi acoplado a um sistema de refluxo e mantido sob atmosfera de nitrogênio. Depois de 10 minutos, o solvente diclorometano seco foi adicionado ao balão (460 mL). Após mais 15 minutos, o ácido trifluoroacético foi adicionado gota a gota em um intervalo de aproximadamente 30 segundos (0,6 mL; 8,13 mmol). O sistema foi mantido no escuro, sob agitação magnética, atmosfera de nitrogênio e a temperatura ambiente durante 50 minutos. Durante a reação, foram realizadas medidas de UV-VIS conforme relatado na referência [86]. Removeu-se uma alíquota da reação (25 µL), a qual foi transferida para 300 µL de uma solução de DDQ em tolueno (0,001 mol/L). Uma alíquota dessa solução (25 µL) foi transferida para um frasco contendo 3 mL de uma mistura diclorometano:etanol (3/1), a qual foi analisada por UV-VIS. Esse procedimento se repetiu durante os intervalos de tempo da reação de 20, 40 e 50 minutos. Não se observaram significativas mudanças no espectro eletrônico registrado de cada uma dessas alíquotas. Então, após 50 minutos, cessou-se o fluxo de nitrogênio, adicionou-se o oxidante DDQ (1,04 g; 4,57 mmol), e a reação foi mantida por mais 1 hora. Após esse período, a reação foi colocada em uma coluna cromatográfica de alumina (7 cm de altura e diâmetro interno de 10 cm) eluída com CHCl₃. A solução de cor verde escuro foi eluída pela coluna com adição de solvente até tornar-se verde clara, acompanhando-se sempre a solução resultante por UV-VIS. O solvente da solução resultante foi eliminado e o sólido da porfirina foi solubilizado em tolueno (200 mL) onde foi adicionado DDQ (2,3 g), para garantir a oxidação completa de possíveis clorinas presentes. A reação foi mantida por aproximadamente 3 h, sob refluxo (110 °C), observando-se a mudança de cor de verde para marrom. Então, cessou-se o aquecimento e quando a solução atingiu temperatura ambiente, a mistura foi filtrada em coluna de alumina (7 cm de altura e diâmetro interno de 10 cm) eluída com clorofórmio, até a solução tornar-se marrom claro, e não ser observada na solução resultante do processo de eluição pela coluna,

significativa quantidade de porfirina por UV-VIS. O solvente da solução obtida foi eliminado e o sólido resultante foi solubilizado em uma pequena quantidade de diclorometano. Essa solução foi novamente eluída em uma coluna cromatográfica com sílica (20 cm de altura e diâmetro interno de 6 cm). Foi possível obter a separação de 3 frações (1, 2 e 3), as quais foram analisadas por espectrometria de massa (MALDI). Foi observado que a fração 1 continha a porfirina desejada (além de outra porfirina) e as frações 2 e 3 continham apenas a porfirina desejada. A fração 1 foi solubilizada em diclorometano e purificada em coluna de sílica, a qual foi inicialmente eluída com éter de petróleo, aumentando-se a polaridade com diclorometano. A primeira porfirina foi removida com a mistura diclorometano:éter de petróleo 2:1 e a porfirina desejada foi removida com a mistura diclorometano:éter de petróleo 3:1.

As frações 2 e 3 contendo a porfirina desejada foram misturadas e realizou-se uma outra purificação em coluna de sílica empregando-se diclorometano, sendo possível a separação da porfirina *cis* e da *trans*, as quais foram identificadas e diferenciadas por meio da análise de RMN de ^1H (a porfirina *trans* pura foi obtida com 6,4% de rendimento).

1.2.3 Síntese das metaloporfirinas simétricas e não simétricas

A metalação das porfirinas simétricas e não simétricas previamente preparadas e purificadas, foi realizada segundo a metodologia proposta por Adler e Longo [87], empregando-se ácido acético como solvente e excesso (5 vezes) de acetato de manganês(II) como sal do metal. As metaloporfirinas foram caracterizadas por UV-VIS, FTIR, espectrometria de massa (MALDI) e EPR.

1.2.3.1 Acetato de 5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorofenil)porfirinato manganês(III), (MnP1)

Em um balão de fundo redondo (2 bocas, 250 mL) foram adicionados 0,50 g (0,51 mmol) da porfirina $\text{H}_2\text{P1}$ e 100 mL de ácido acético. O balão foi acoplado a um sistema de refluxo, sob agitação magnética, atmosfera de nitrogênio e a temperatura foi ajustada para 120 °C. Quando o sistema atingiu essa temperatura, foi adicionado 0,44 g (2,6 mmol) de acetato de manganês (II). O processo de metalação foi acompanhado por UV-VIS e CCD em diclorometano. Após 2 h de reação observou-se um espectro de UV-VIS característico de metaloporfirinas. Além disso, não se observou a presença da porfirina base livre na análise de CCD. Contudo, para garantir a completa metalação, a reação foi mantida por aproximadamente 17 h. Após esse período, o ácido acético foi removido em evaporador rotatório, utilizando-se diclorometano para auxiliar a sua completa remoção. A

metaloporfirina obtida foi solubilizada em diclorometano e filtrada em funil de placa porosa, observando-se a retenção do sal de manganês no funil. A solução resultante foi passada por uma coluna de sílica, a qual foi eluída com diclorometano, para remoção de possíveis traços de porfirina base livre. O solvente foi eliminado em evaporador rotatório e a metaloporfirina MnP1 foi colocada em estufa para completa secagem (0,4 g, 72,7% de rendimento).

1.2.3.2 Acetato de 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dimetoxifenil)porfirinato manganês(III), (MnP2)

Em um balão de fundo redondo (2 bocas, 250 mL) foram adicionados 0,31 g (0,37 mmol) da porfirina H₂P2 e 100 mL de ácido acético. Seguiu-se então o mesmo procedimento descrito no item 1.2.3.1. A metaloporfirina resultante (sólido verde, MnP2) foi transferida para um funil de placa porosa e lavada com excesso de água e seca à vácuo. O sólido foi então solubilizado em metanol gelado e filtrado em funil de placa porosa, para retenção de possíveis traços da porfirina base livre, a qual não é solúvel em metanol. O solvente foi eliminado em evaporador rotatório e a metaloporfirina MnP2 foi seca em estufa (0,34 g, 96% de rendimento).

1.2.3.3 Acetato de 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirinato manganês(III), (MnP3)

Em um balão de fundo redondo (2 bocas, 250 mL) foram adicionados 0,30 g (0,4 mmol) da porfirina H₂P3 e 100 mL de ácido acético. Seguiu-se então o mesmo procedimento descrito no item 1.2.3.1. A metaloporfirina resultante (MnP3) foi transferida para um funil de placa porosa e lavada com excesso de água e seca à vácuo (0,3 g, 93,75% de rendimento).

1.2.3.4 Acetato de *trans* 5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difenil)porfirinato manganês(III) (MnP4)

Em um balão de fundo redondo (2 bocas, 150 mL) foram adicionados 0,25 g (0,315 mmol) da porfirina base livre H₂P4 e 80 mL de ácido acético, adicionou-se 20 mL de acetona para auxiliar na solubilização da porfirina. Seguiu-se então o mesmo procedimento descrito no item 1.2.3.1. A reação foi mantida por 24 h, porém, após esse período, ainda foi possível observar a presença da porfirina base livre por meio de CCD em diclorometano. O ácido acético foi eliminado em evaporador rotatório e o sólido de metaloporfirina resultante foi solubilizado em uma pequena quantidade de diclorometano e purificado em coluna

cromatográfica de sílica, sendo o produto metalado retida no topo da coluna, enquanto a porfirina base livre foi eluída na coluna e coletada. Após a total remoção da porfirina base livre da coluna, a metaloporfirina MnP4 retida foi então eluída com metanol, adicionando-se uma pequena quantidade de ácido acético para auxiliar a remoção da metaloporfirina da coluna. O solvente foi eliminado em evaporador rotatório e a metaloporfirina MnP4 foi seca em estufa (0,27 g, 94,7% de rendimento).

1.2.4 Elucidação da estrutura cristalina da porfirina inédita H₂P5 por meio da difração de raios X de monocristais.

Cristais em forma de placas da *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H₂P5) foram obtidos por meio de uma mistura clorofórmio/metanol empregando-se o processo de difusão de vapor. Um cristal adequado foi selecionado e analisado no difratômetro, usando Zr-K α radiação ($\lambda = 0,6889\text{\AA}$). O cristal foi mantido a 100 K durante a coleta dos dados. Aplicou-se uma correção de absorção MultiScan (o mínimo e o máximo de transmissões aparentes são 0,471 e 1,000) usando Olex2 [88]. A estrutura foi resolvida com o programa de resolução de estrutura ShelXT [89] usando Direct Methods e refinado com o pacote de refinamento SHELXL [90] usando Least Squares. Todos os átomos de hidrogênios foram refinados com apropriadas geometrias, restrições e limitações. Detalhes cristalográficos completos foram depositados no Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). Qualquer solicitação para o CCDC para estes materiais devem citar a citação literária completo e número de referência CCDC 1.483.009.

Dados cristalográficos. C₅₀H₃₀Cl₆F₁₀N₄O₄ ($M = 1153,48$ g/mol): monoclinico, grupo espacial P2₁/c (no. 14); $a = 13,948(3)$ Å; $b = 15,6771(17)$ Å; $c = 11,2006(16)$ Å; $\beta = 109,177(18)^\circ$; $V = 2313,2(7)$ Å³; $Z = 2$; $T = -173,15$ °C; $\mu(\text{ZrK}\alpha) = 0,430$ mm⁻¹; $D_{\text{calc}} = 1,656$ g/cm³; 8341 reflexões medidas ($2,996^\circ \leq 2\theta \leq 40,268^\circ$); 2340 único ($R_{\text{int}} = 0,0857$; $R_{\text{sigma}} = 0,0726$) os quais foram usados em todos os cálculos. O valor final de R_1 foi 0,0725 ($I > 2\sigma(I)$) e wR_2 foi 0,2565 (Anexo, pag.145 e 146).

1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a compreensão dos resultados, a síntese e caracterização das porfirinas base livre será relatada juntamente com seus análogos metalados.

1.3.1 Síntese e caracterização das porfirinas base livre simétricas e seus análogos metalados com Mn(III)

Como já mencionado anteriormente, o método de síntese mais comum para a preparação de *meso*-porfirinas simétricas envolve a condensação (polimerização e ciclização) de um aldeído com o pirrol [39,40,44,45]. O processo de polimerização e ciclização do aldeído e de unidades de monopirróis leva a formação do intermediário porfirinogênio, que pode ser posteriormente oxidado à porfirina correspondente, como apresentado na Figura 6 (Introdução, pág.8) [39,40]. Como relatado também, diversos métodos de síntese desses compostos são encontrados na literatura e a escolha de uma determinada metodologia dependerá da porfirina que se deseja obter, das quantidades da mesma e também das condições laboratoriais.

No presente trabalho, optou-se pelo emprego da metodologia de Gonsalves [45] e também de Adler e Longo [44] para a síntese das porfirinas H₂P1 e H₂P2, respectivamente. Tais metodologias podem ser consideradas mais simples em relação à de Lindsey e as condições de ambas permitem a obtenção das porfirinas em maior escala. Além disso, essas metodologias também não utilizam oxidantes e são realizadas em atmosfera aberta. Contudo, deve-se citar que o emprego de nitrobenzeno na metodologia de Gonsalves é um inconveniente, sendo ele um reagente potencialmente cancerígeno, além de possuir um elevado ponto de ebulição (210, 9 °C), dificultando sua remoção ao final do processo de síntese.

1.3.1.1 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorfenil)porfirina (H₂P1), e seu respectivo complexo de manganês (III) (MnP1)

A porfirina H₂P1 foi sintetizada pelo método Gonsalves [45], método em que ela é obtida a partir da reação entre o pirrol e o pentafluorbenzaldeído, utilizando como solvente o ácido acético na presença de nitrobenzeno. Nessa metodologia a porfirina é sintetizada em uma única etapa e o nitrobenzeno atua como solvente e catalisador. Além disso, o nitrobenzeno atua também como agente oxidante da reação, permitindo a oxidação do porfirinogênio à respectiva porfirina, além de reduzir ou evitar a formação de clorina como subproduto.

O espectro de UV-VIS da porfirina base livre H_2P1 está apresentado na Figura 1.2a. Pode-se observar a presença de 5 bandas características: uma banda mais intensa, denominada banda Soret em 410 nm e 4 bandas menos intensas denominadas bandas Q (I = 637, II = 582, III = 538 e IV = 504 nm). Esse perfil e intensidades relativas das bandas Q são característicos de um espectro do tipo phyllo ($IV > II > III > I$) [33,35]. A intensidade das bandas Q é influenciada pela natureza dos substituintes periféricos do anel porfirínico. Substituintes eletronegativos, principalmente nas posições *orto* dos grupos fenílicos, levam a uma redução significativa na intensidade das bandas III e I. Assim, na porfirina H_2P1 , a presença dos átomos de flúor nas posições *orto* restringe a rotação dos grupos fenílicos, levando a uma interação entre os orbitais destes com os hidrogênios β -pirrólicos [33,35].

A metalação da porfirina base livre H_2P1 com acetato de manganês(II) resultou na obtenção de um sólido vermelho escuro de manganês(III)porfirina, denominado MnP1. Durante o processo de metalação, o cátion Mn(II) é inserido no anel porfirínico e posteriormente oxidado a Mn(III) pelo oxigênio do ar, formando complexo de Mn(III)porfirina [32].

A técnica de UV-VIS é muito útil para acompanhar o processo de metalação, uma vez que o espectro de porfirinas base livre difere do espectro de porfirinas metaladas, devido a mudanças de simetria [34-36].

O espectro de UV-VIS da porfirina metalada (MnP1) está representado na Figura 1.2b. Pode-se observar que houve um deslocamento batocrômico da banda Soret, de 410 nm na porfirina base livre, para 473 nm na porfirina metalada. Além disso, observa-se também uma redução no número de bandas Q, de quatro para duas (571 e 763 nm), comprovando a obtenção da porfirina metalada MnP1.

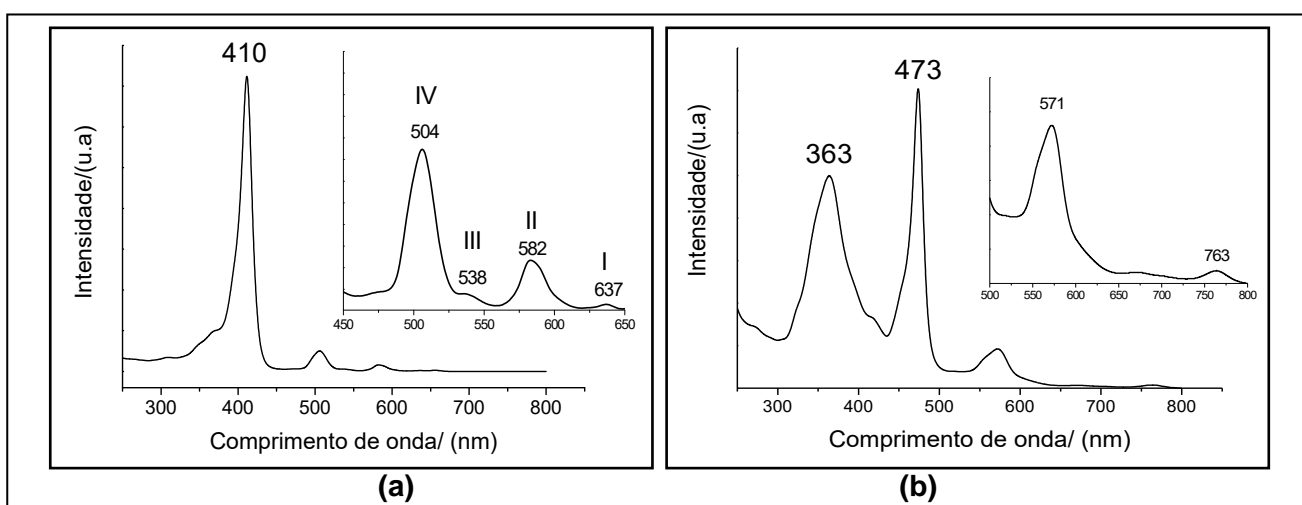


Figura 1.2. Espectro UV-VIS da porfirina base livre H_2P1 (CH_2Cl_2) (a) e da metaloporfirina MnP1 (CH_2Cl_2) (b), mostrando em destaque as bandas Q de cada composto ampliadas.

O cátion Mn(III) possui um raio iônico adequado (60 pm) e se encaixa perfeitamente na cavidade do anel porfirínico. Assim, o deslocamento batocrômico da banda Soret pode ser explicado pelo fato de que o orbital e_g (d_{xz} , d_{yz}) do íon Mn(III) (considerando-se a simetria D_{4h}) é adequado em energia e simetria para interagir com o orbital $eg^*(\pi)$ da porfirina, causando sobreposição de tais orbitais e redução na energia do orbital e_g da porfirina. A banda em 363 nm pode ser atribuída a transições eletrônicas de transferência de carga ligante-metal (TCLM) entre os orbitais $a_{1u}(\pi)$ e $a_{2u}(\pi)$ da porfirina e o orbital $e_g(d\pi)$ do metal [36,91-93].

Além da técnica de UV-VIS, a técnica de CCD também é muito importante para acompanhar o processo de metalação visto que pode mostrar se existe a presença de mais de uma espécie em solução durante o processo de metalação. Além disso, as placas cromatográficas quando expostas a radiação ultra violeta podem revelar se a porfirina base livre ainda está presente no meio de reação. As porfirinas base livre possuem intensa fluorescência vermelho-alaranjado sob luz UV ($\lambda = 300$ nm) e ao serem metaladas com íons Mn(III) perdem essa fluorescência. Isso ocorre devido a inserção de um centro paramagnético no anel porfirínico [91].

A ausência da fluorescência alaranjada, típica da porfirina base livre, nas placas de CCD expostas a luz UV, durante o processo de metalação, levou a conclusão da completa metalação da porfirina ao final da reação.

A porfirina base livre H₂P1 apresentou espectro de RMN de ¹H característico de porfirinas simétricas (Figura 1.3), com um sinal referente a um singlete em 8,91 ppm, de intensidade relativa a 8 hidrogênios, que pode ser atribuído aos átomos de hidrogênio β -pirrólicos todos equivalentes entre si, além do sinal em -2,88 ppm (singlete) correspondente aos dois átomos de hidrogênio internos do macrociclo [57,92].

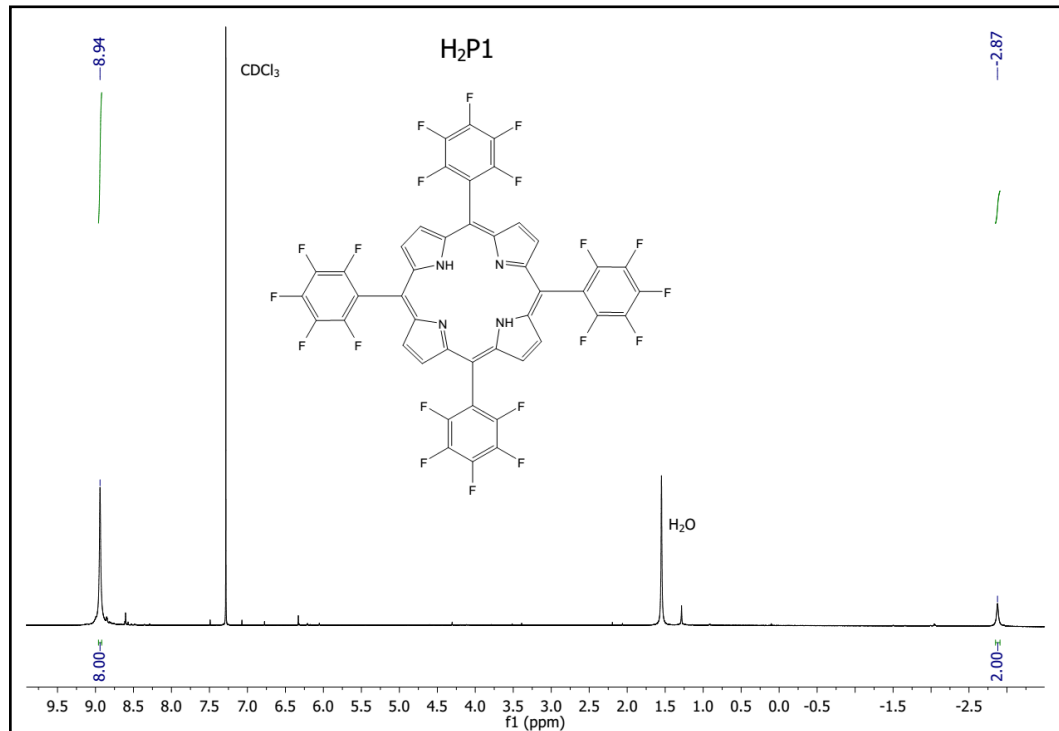


Figura 1.3. Espectro RMN ^1H (CDCl_3) da porfirina $\text{H}_2\text{P1}$.

O espectro de infravermelho do composto $\text{H}_2\text{P1}$ mostrou as bandas referentes às deformações axiais e angulares característicos de porfirinas confirmando a obtenção do composto (Figura 1.4 e Tabela 1.1).

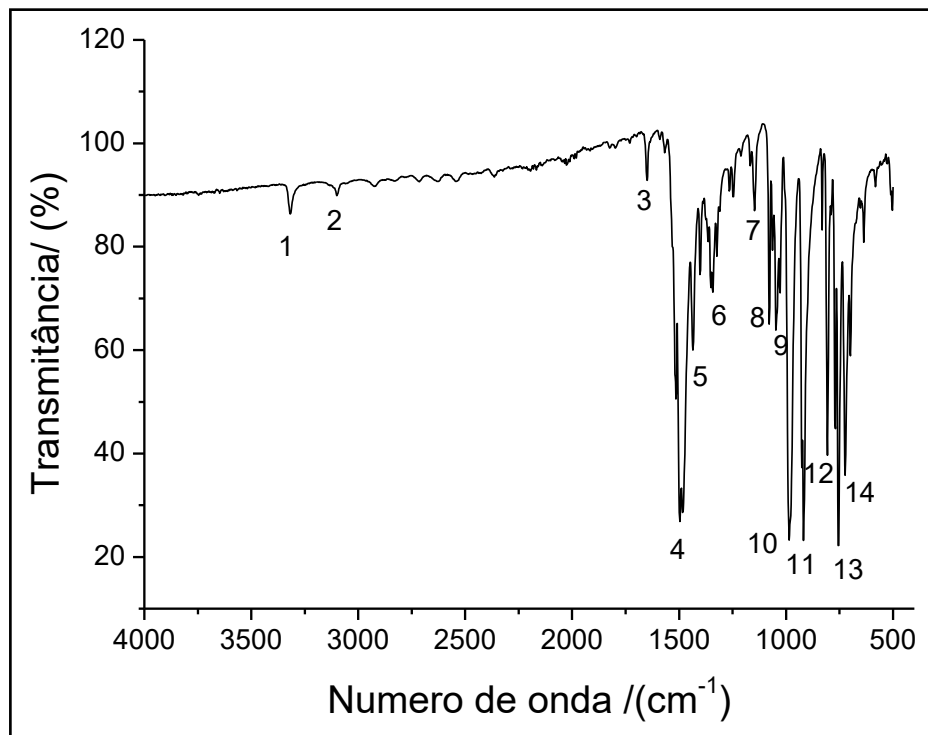


Figura 1.4. Espectro vibracional na região do infravermelho da porfirina $\text{H}_2\text{P1}$ em pastilha de KBr.

Tabela 1.1. Atribuição das principais bandas observadas no espectro de infravermelho da porfirina base livre H₂P1.

Bandas	Número de	Atribuição [61,92,94-96]
Numeração Referente a	onda (cm⁻¹)	
Figura 1.4		
1	3318	Deformação axial N-H
2	3101	Deformação axial C-H (pirróis)
3	1650	Deformação axial C=C (anel porfirínico)
4	1500	Deformação axial C=C (anel porfirínico)
5	1435	Deformação axial C=C (grupo fenila)
6	1345	Deformação axial C-N
7	1154	Deformação axial C-H no plano
8	1082	Deformação axial C-H no plano
9	1044	Deformação axial C-H no plano
10	994	Deformação axial C=C
11	922	Deformação angular CH fora do plano (anel porfirínico)
12	811	Deformação angular CH fora do plano (anel porfirínico)
13	755	Deformação angular CH=CH (<i>trans</i> CH fora do plano)
14	724	Deformação angular CH=CH (<i>cis</i> fora do plano)

A metaloporfirina MnP1 também foi analisada por FTIR apresentando perfil semelhante ao observado para a porfirina base livre, no entanto com o desaparecimento esperado da banda em 3318 cm⁻¹ referente a deformação axial N-H. Além do aparecimento de uma banda próxima a 1000 cm⁻¹ referente a deformação axial N-Mn.

A porfirina base livre H₂P1 e seu complexo MnP1 também foram caracterizadas por espectrometria de massa (MALDI), cujo dados podem ser consultados no anexo deste material (Figuras A1 e A2, pag. 134 e 135).

1.3.1.2 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H₂P2), e seu respectivo complexo de manganês (III) (MnP2)

A porfirina base livre H₂P2 foi preparada seguindo a metodologia de Adler e Longo [44] com um rendimento de 12%, valor esperado para essa metodologia. Apesar do baixo rendimento, o método apresentou-se viável devido à facilidade na purificação do composto, uma vez que foi possível eliminar o uso de técnicas cromatográficas. A espectroscopia eletrônica de UV-VIS da H₂P2 (Figura 1.5a) mostrou a presença da banda Soret em 424 nm e das quatro bandas Q (I = 650, II = 594, III = 555 e IV = 518 nm), o que está de acordo com a literatura [97].

A metalação da porfirina base livre H₂P2 com acetato de manganês(II) resultou na obtenção de um sólido verde escuro da manganês(III)porfirina, denominada nesse trabalho de MnP2, cujo espectro de UV-VIS está representado na Figura 1.5b. Também se observa o expressivo deslocamento batocrômico da banda Soret, característico de porfirinas metaladas com íons Mn(III), devido a favorável sobreposição dos orbitais da porfirina com os orbitais do metal, como explicado anteriormente para o composto MnP1. Além disso, observa-se também o aparecimento das bandas em 377 e em 430 nm, as quais podem ser atribuídas às transições de transferência de carga ligante-metal (TCLM) [36,91,93].

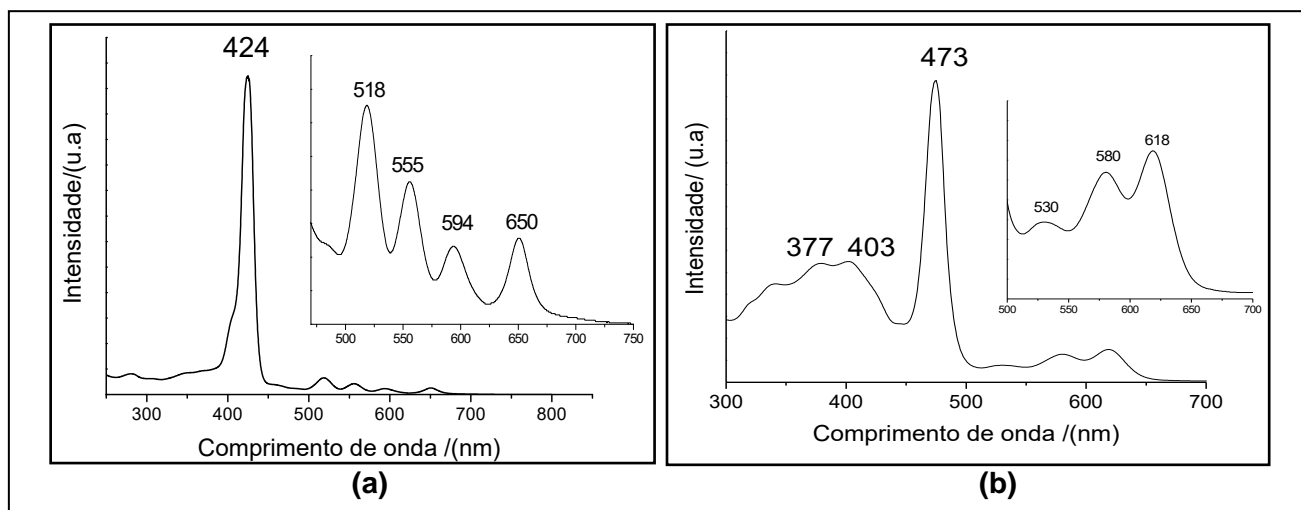


Figura 1.5. Espectro UV-VIS da (a) porfirina base livre H₂P2 (CH₂Cl₂) e da (b) metaloporfirina MnP2 (MeOH). Em destaque é mostrada a região referente às bandas Q em ampliação para cada espectro.

No espectro RMN de ¹H da porfirina H₂P2 (Figura 1.6) foram observados os seguintes sinais: δ (CDCl₃), ppm: 8,94 (s; 8H; *H*-β); 7,82-7,80 (d; *J*=2,0 Hz; 4H; *ArH*); 7,78 (dd; *J*=8,0; 2,0 Hz; 4H; *ArH*); 7,29 (d; *J*=8,0 Hz; 4H; *ArH*); 4,20 (s; 12H; -OCH₃); 4,03 (s; 12H;

-OCH₃); -2,68 (s; 2H; NH), o que está de acordo com dados da literatura [97] a respeito dessa família de compostos.

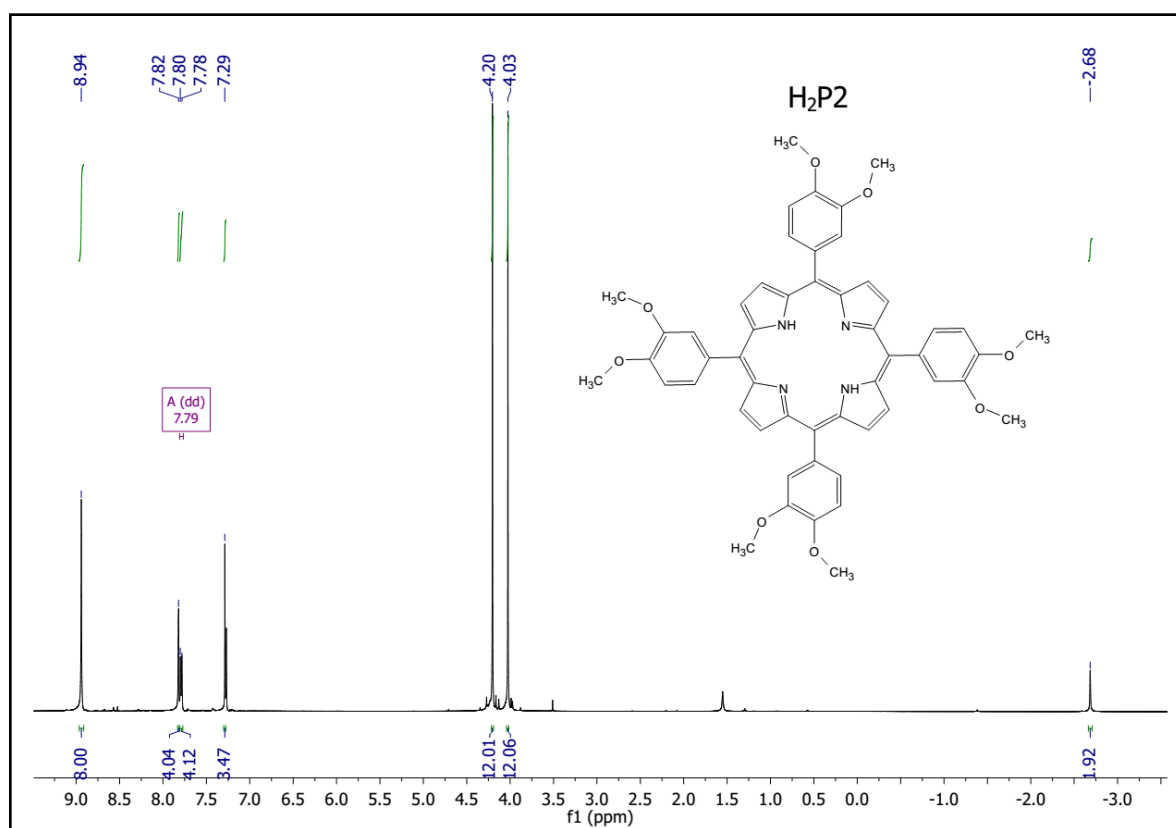


Figura 1.6. Espectro RMN ¹H (CDCl₃) da porfirina H₂P2.

O espectro de infravermelho do composto H₂P2 (Figura não mostrada) apresentou bandas análogas ao composto H₂P1. Além disso, o composto apresentou bandas referentes ao estiramento do grupo metila (2930 e 2830 cm⁻¹) e mais duas bandas referente ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-O-C dos grupos metóxi (1249 e 1024 cm⁻¹ respectivamente).

A porfirina base livre H₂P2 e seu complexo metalado MnP2 também foram caracterizadas por espectrometria de massa (MALDI) (Anexo, pag. 136).

1.3.1.3 Síntese da 5,10,15,20-tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirina (H₂P3), e seu respectivo complexo (MnP3)

A porfirina base livre H₂P3 foi obtida pela reação de demetilação da porfirina H₂P2 utilizando-se o ácido de Lewis BBr₃ [45]. Tentativa de demetilação do composto previamente metalado (MnP2) foi realizada, porém verificou-se que o processo levava a sua desmetalção, por isso, optou-se pela demetilação da porfirina base livre (H₂P2).

O espectro resultante da análise de UV-VIS da H₂P3 (Figura 1.7a) apresentou banda Soret em 427 nm além das quatro bandas Q (I = 653, II = 596, III = 560 e IV = 520 nm), o que está de acordo com o comportamento esperado para o composto [45]. A metalação da porfirina pode ser comprovada (Figura 1.7b) pela observação da banda Soret em maior comprimento de onda (474 nm) e redução do número de bandas Q, assim como com o aparecimento de bandas de TCLM, comportamento espectral típico e já anteriormente explicado.

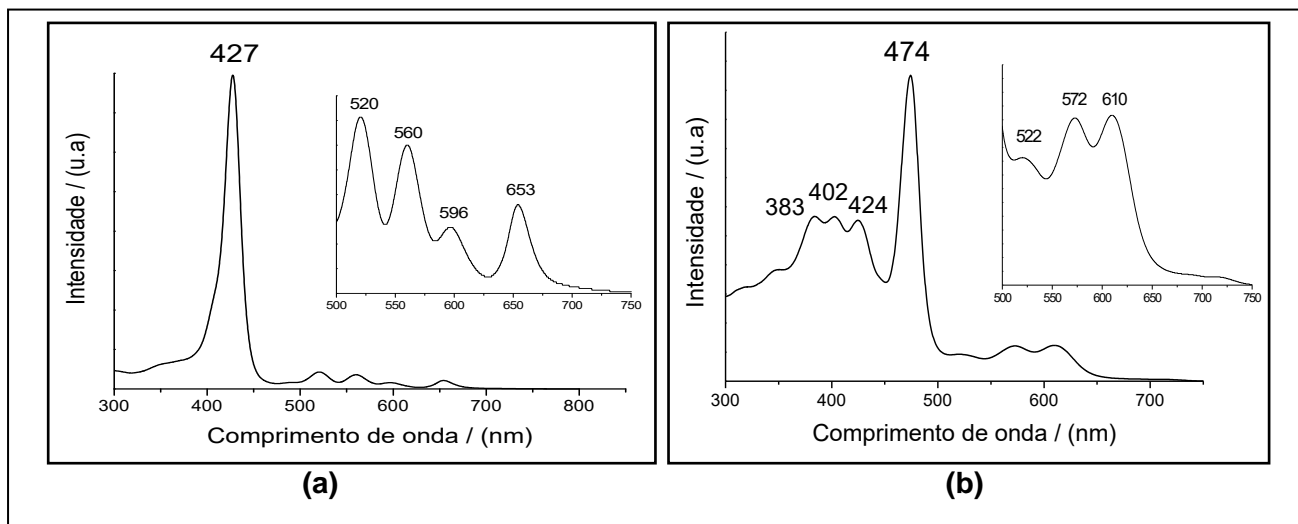


Figura 1.7. Espectro UV-VIS da porfirina base livre H₂P3 em DMF **(a)** e da metaloporfirina MnP3 em MeOH **(b)**, mostrando em destaque as bandas Q.

No espectro de RMN de ¹H da porfirina base livre H₂P3 (Figura 1.8) foram observados os seguintes sinais: δ (DMSO), ppm: 9,38 (s; 8H; -OH); 8,91 (s; 8H; H- β); 7,60-7,59 (d; $J=2.2$ Hz; 4H; ArH); 7,47-7,45 (dd; $J=7,9$; 2,2 Hz; 4H; ArH); 7,18-7,16 (d; $J=7,9$ Hz; 4H; ArH); -2,89 (s; 2H; NH), em acordo com resultados esperados para essa classe de compostos [45,98].

A porfirina base livre H₂P3 e seu complexo metalado MnP3 também foram caracterizadas por espectrometria de massa (MALDI) (Anexo, Figuras A3 e A4, pag. 137 e 138).

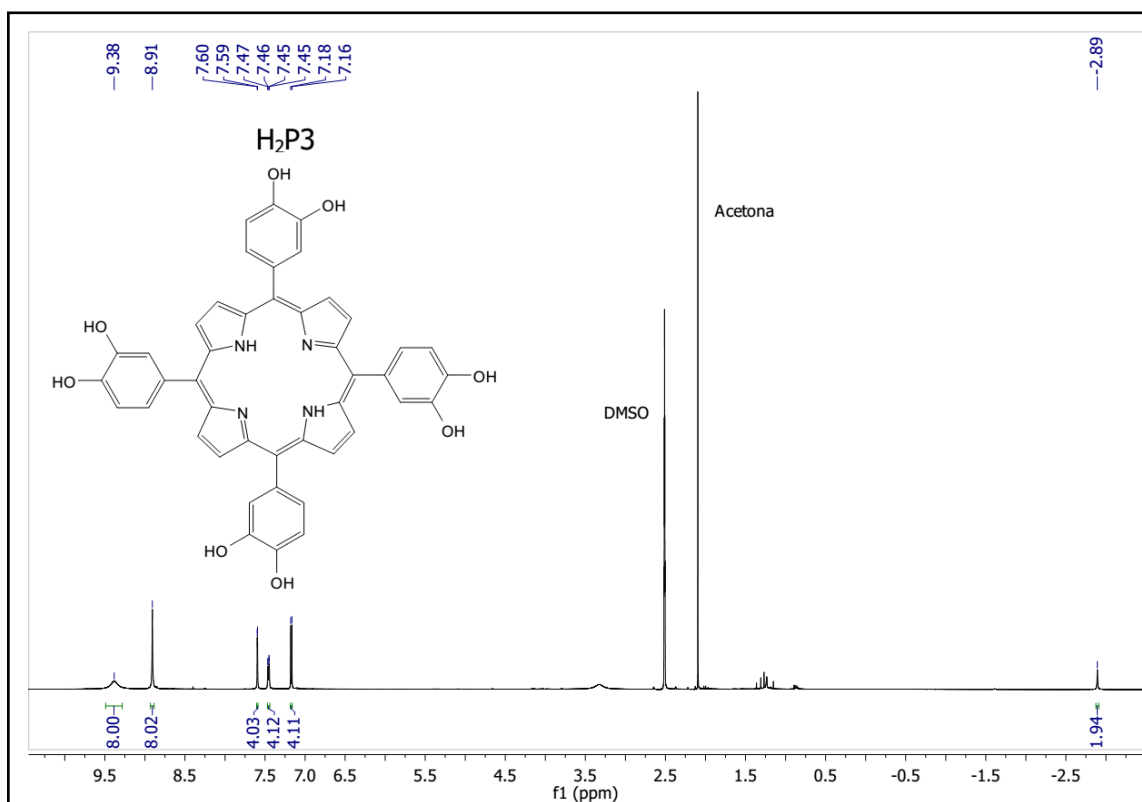


Figura 1.8. Espectro RMN ¹H (DMSO) da porfirina H₂P3.

1.3.2 Síntese e caracterização das porfirinas base livre não simétricas e seus análogos metalados com Mn(III)

A síntese de porfirinas não simétricas pode ser realizada utilizando-se a mesma metodologia empregada para a síntese de porfirinas simétricas, porém empregando-se uma mistura de aldeídos. A condensação entre diferentes aldeídos pode levar a formação de até seis porfirinas diferentes, as quais são de difícil separação, o que torna o processo trabalhoso e com baixos rendimentos. Nesse sentido, têm-se desenvolvido novas metodologias para síntese de porfirinas não simétricas [38].

A condensação entre um dipirrometano e um aldeído, conhecida como condensação do tipo McDonald 2+2, tem sido usada para preparar uma ampla variedade de porfirinas *trans meso*-substituídas e foi utilizada nesse trabalho para a síntese das porfirinas não simétricas H₂P4 e H₂P5 [85,86,99].

Métodos de síntese de dipirrometanos têm despertado o interesse uma vez que esses podem ser usados como blocos construtores na síntese de porfirinas não simétricas [100]. Um dos métodos mais simples e mais empregados foi desenvolvido por Lee e Lindsey, levando a síntese de uma grande variedade de dipirrometanos com rendimentos significativos [85].

Na síntese de *meso* porfirinas, aldeídos e pirrol reagem facilmente em meio ácido a temperatura ambiente. Porém, nesse caso, uma relação equivalente entre aldeído e pirrol leva a formação de oligômeros e do porfirinogênio [39,40]. Por outro lado, o uso de um grande excesso de pirrol (de pelo menos 40 vezes) leva a formação dos desejados dipirrometanos. Uma vantagem dessa metodologia é que o pirrol serve como solvente e reagente da reação [85].

Nesse trabalho empregou-se a referida metodologia na síntese de dois dipirrometanos com substituintes na posição *meso*: 5-(pentafluorfenil) dipirrometano (**1**) e 5-(3,4-dimetoxifenil) dipirrometano (**2**), cujas estruturas estão representadas na Figura 1.9.

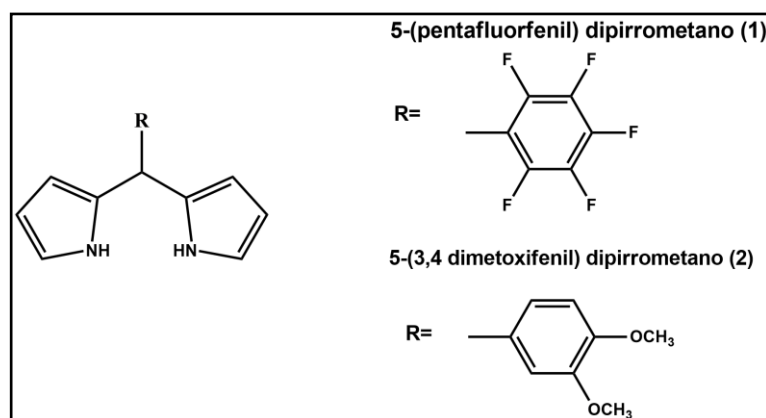


Figura 1.9. Representação estrutural dos dipirrometanos sintetizados nesse trabalho.

Após a purificação em coluna cromatográfica, os dipirrometanos foram caracterizados por espectrometria de massas (ionização por elétrons) e RMN de ^1H e ^{13}C , mostrando resultados condizentes com as estruturas esperadas [101,102]. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para ambos os dipirrometanos estão apresentados no anexo ao final deste trabalho (pag. 139 e 140).

1.3.2.1 Síntese da *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difenil)porfirina ($\text{H}_2\text{P4}$) e seu respectivo complexo (MnP4)

A síntese da porfirina $\text{H}_2\text{P4}$ foi realizada empregando-se o 5-(pentafluorfenil) dipirrometano (1) e o benzaldeído, conforme representado na Figura 1.10 [85]. Como pode ser observado, a metodologia empregada levou a formação de quatro porfirinas: a desejada *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difenil)porfirina (*trans*- A_2B_2 , $\text{H}_2\text{P4}$), seu isômero *cis*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difenil) (*cis*- A_2B_2 , $\text{H}_2\text{P4a}$) e as porfirinas trissubstituídas, 5,10,15-tris-(pentafluorfenil)-20-(fenil)porfirina (*tris*- AB_3 , $\text{H}_2\text{P4b}$) e 5-(pentafluorfenil)-10,15,20-(trifenil)porfirina (*tris*- A_3B , $\text{H}_2\text{P4c}$). A diferenciação entre essas porfirinas foi possível por meio do uso de RMN de ^1H e espectrometria de massa (MALDI).

A porfirina desejada H₂P4 foi obtida com contaminação de seu isômero *cis* (H₂P4a) (Figura não mostrada) e a tentativa de purificação deste composto não foi realizada nesse trabalho, uma vez que tal porfirina foi sintetizada apenas para um teste de polimerização, o qual será relatado no capítulo 2 desse trabalho. Por outro lado, as porfirinas *tris*-AB₃ (H₂P4b) e *tris*-A₃B (H₂P4c) foram obtidas puras e diferenciadas por espectrometria de massa (MALDI) e espectroscopia de RMN de ¹H (Anexo, pag.141 e 142).

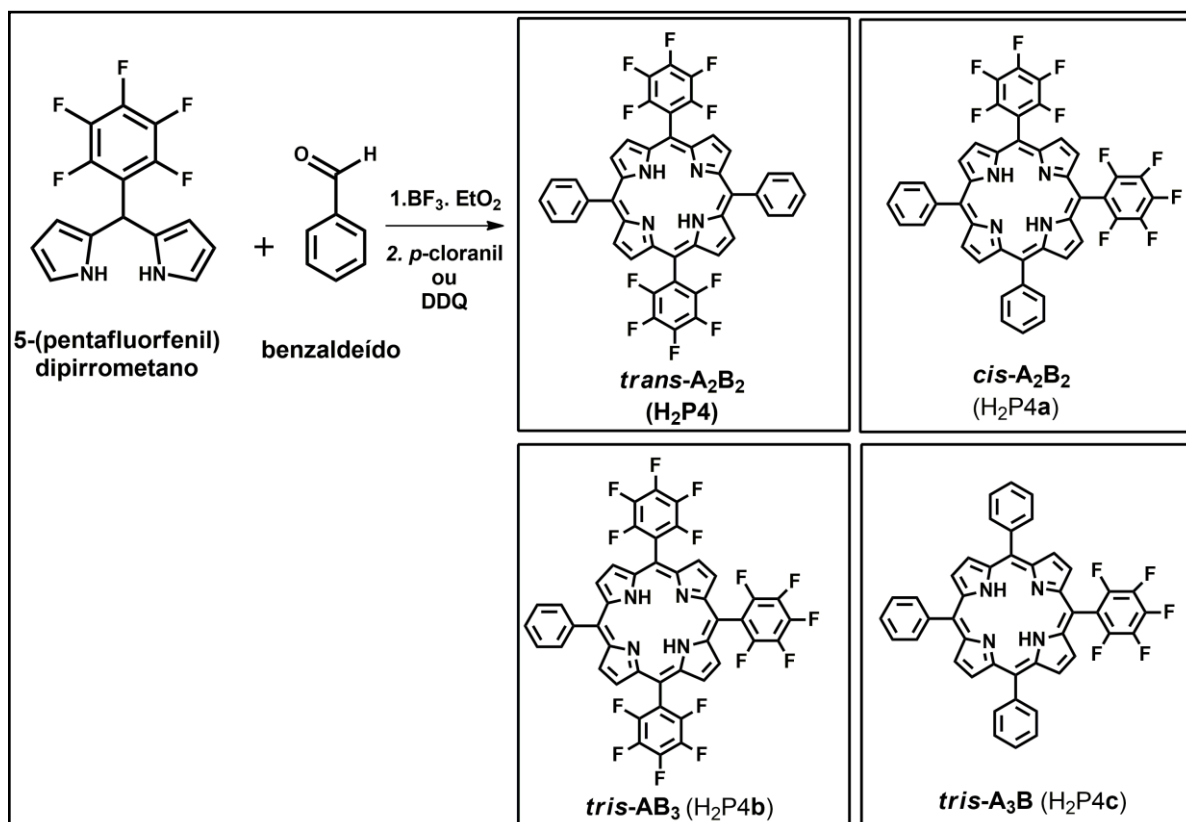


Figura 1.10. Representação esquemática da síntese das porfirinas H₂P4, H₂P4a, H₂P4b e H₂P4c.

A metodologia utilizada nesse trabalho leva geralmente a rendimentos de 10 a 30% da porfirina *trans* desejada e, apesar de bastante utilizada, apresenta como desvantagem a formação de outras porfirinas, tais como os isômeros *cis* e *trans*, os quais são de difícil separação. A formação de outros tipos de porfirinas se deve a um processo de embaralhamento (*scrambling*) do dipirrometano, que ainda não é completamente elucidado na literatura. Porém, acredita-se que o *scrambling* esteja associado a processos de acidólise e recombinação do dipirrometano nas condições de reação, como representado na Figura 1.11 [86,103].

O processo de acidólise leva a quebra do dipirrometano, a qual pode ocorrer antes ou depois deste ter sido incorporado como oligômero, levando a formação de dois fragmentos, os quais podem recombinar com os reagentes de partida, mudando a ordem

desejada dos substituintes. Lindsey e colaboradores têm demonstrado que o processo de *scrambling* é reduzido ou não ocorre empregando-se dipirrometanos com substituintes volumosos nas posições *orto* do grupo fenílico de porfirina *meso*-substituídas [103,104].

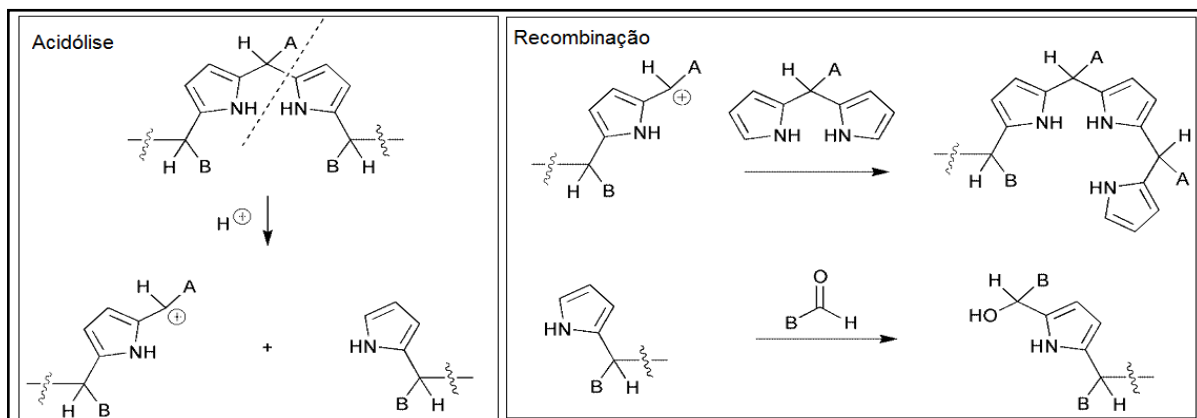


Figura 1.11. Representação esquemática dos processos de acidólise e recombinação do dipirrometano [103].

Apesar de estudos mostrarem que o dipirrometano (1) utilizado nesta síntese, seja resistente a processos de *scrambling*, a metodologia empregada levou a formação de porfirinas indesejadas [104]. O rendimento desta síntese (20%) está de acordo com estudos empregando a mesma metodologia [105,106], porém no presente trabalho a porfirina *trans* apresentou contaminação com seu isômero *cis*.

Os espectros de UV-VIS das respectivas, porfirina base livre H_2P4 e porfirina metalada $MnP4$, estão apresentados na Figura 1.12.

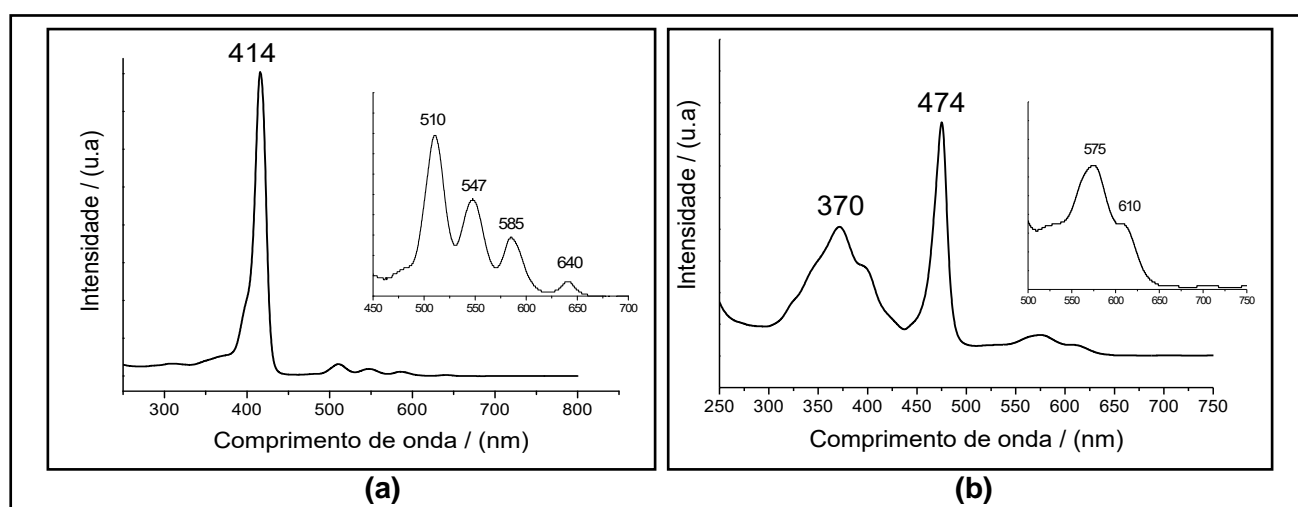


Figura 1.12. Espectro UV-VIS da porfirina base livre H_2P4 (CH_2Cl_2) (a) e da metaloporfirina $MnP4$ (MeOH) (b), mostrando em destaque as bandas Q em ampliação.

Por meio da espectrometria de massas foi possível verificar que a porfirina H₂P4 não possui outro tipo de contaminação, uma vez que apresentou massa do íon molecular correspondente a massa molar do composto esperado (Figura não mostrada).

1.3.2.2 Síntese da *trans* 5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (H₂P5)

A síntese da porfirina inédita H₂P5 foi realizada empregando-se o 5-(3,4-dimetoxifenil) dipirrometano (2) e o pentafluorbenzaldeído, conforme representado na Figura 1.13 [86]. Como pode ser observado, a metodologia empregada levou a obtenção e a separação de três porfirinas: a desejada *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (*trans*-A₂B₂, H₂P5), seu isômero *cis*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (*cis*-A₂B₂, H₂P5a) e a trissubstituída 5,10,15-tris-(pentafluorfenil)-20-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (tris-A₃B, H₂P5b).

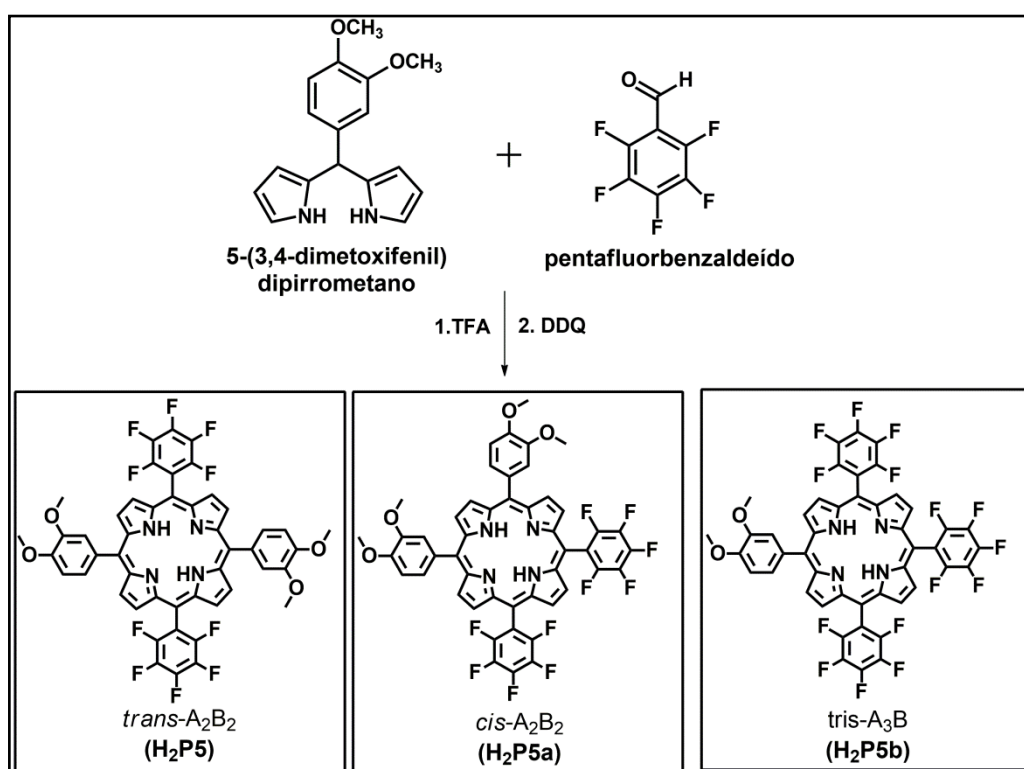


Figura 1.13. Representação esquemática da síntese das porfirinas H₂P5, H₂P5a e H₂P5b.

Além da metodologia empregada [86], a síntese da porfirina H₂P5 também foi realizada empregando-se o dipirrometano (1) e o 3,4-dimetoxibenzaldeído, seguindo a mesma metodologia utilizada na síntese da porfirina H₂P4 [85]. Porém, neste caso, também se observou a formação dos isômeros *cis* e *trans* da H₂P5.

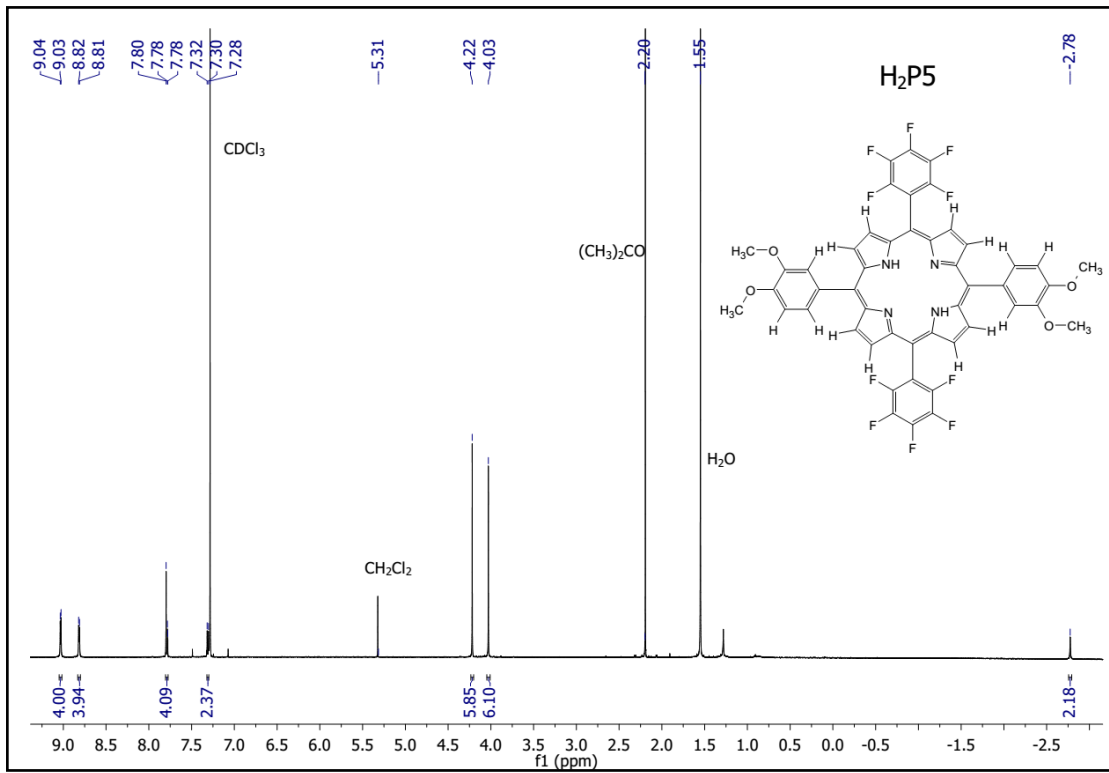
A espectroscopia de RMN de ^1H foi fundamental para diferenciação entre os compostos *trans*- A_2B_2 ($\text{H}_2\text{P5}$) e *cis*- A_2B_2 ($\text{H}_2\text{P5a}$) (Tabela 1.2). A porfirina $\text{H}_2\text{P5}$ mostra um padrão específico de sinais com dois dubletos para os prótons β -pirrólicos em 9,0 e 8,8 ppm, característico de porfirinas *trans*- A_2B_2 com simetria D_{2h} . A menor simetria do composto *cis* ($\text{H}_2\text{P5a}$) comparado ao seu isômero *trans* ($\text{H}_2\text{P5}$) [107] leva ao desdobramento dos sinais em dois silgletos (8,9 e 8,8 ppm) e dois dubletos (9,0 e 8,7 ppm). Enquanto, no composto *tris*- A_3B ($\text{H}_2\text{P5b}$) os prótons β -pirrólicos são desdobrados em dois dubletos em 9,0 e 8,8 ppm, e um multipletto em 8,9 ppm. Estes resultados estão de acordo com o padrão de desdobramento para os prótons β -pirrólicos em porfirinas não simétricas, como reportado por Meng e colaboradores [107].

Os espectros de RMN das porfirinas $\text{H}_2\text{P5}$, $\text{H}_2\text{P5a}$ e $\text{H}_2\text{P5b}$ estão apresentados na Figura 1.14.

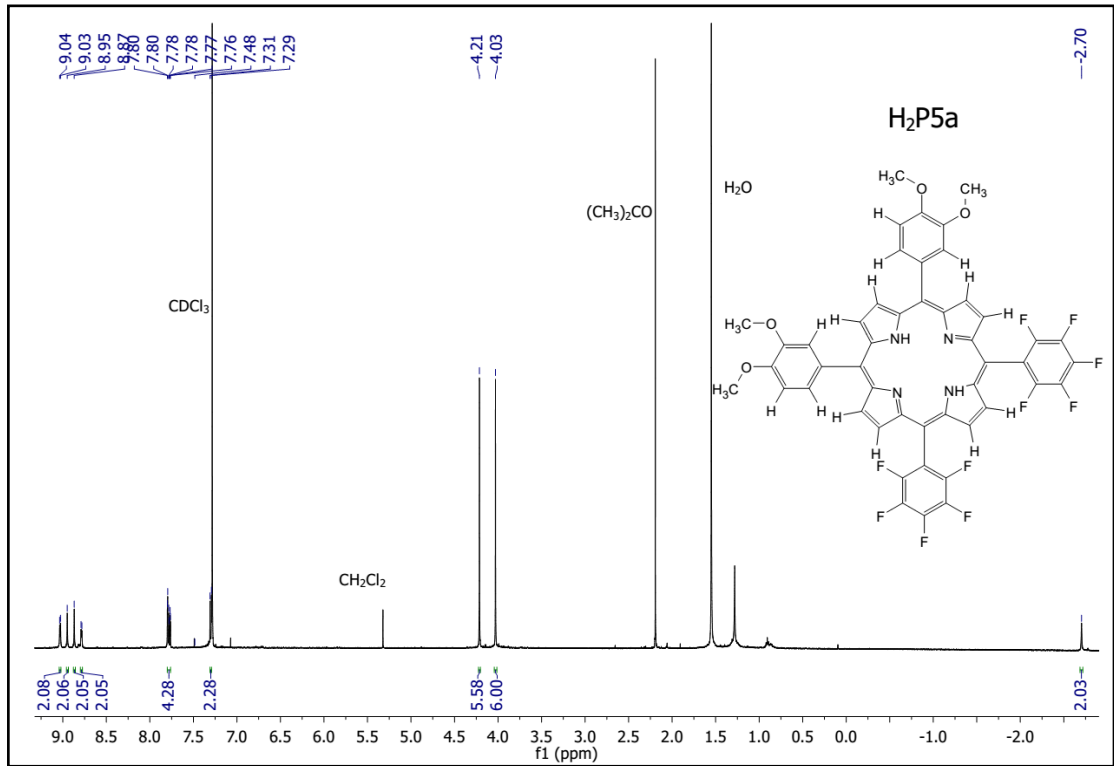
Tabela 1. 2. Deslocamento químico de RMN de ^1H (δ , ppm) para as porfirinas *trans*- A_2B_2 ($\text{H}_2\text{P5}$), *cis*- A_2B_2 ($\text{H}_2\text{P5a}$) e *tris*- A_3B ($\text{H}_2\text{P5b}$) em CDCl_3 (Integração e multiplicidade entre parênteses).

Porfirina	H β -pirrólico	ArH	-OCH ₃	NH
<i>trans</i> - A_2B_2 ($\text{H}_2\text{P5}$)	9,04-9,03 (d, 4H) 8,81-8,82 (d, 4H)	7,80-7,78 (m, 4H) 7,32-7,30 (d, 2H)	4,22 (s, 6H) 4,03 (s, 6H)	-2,78 (s, 2H)
<i>cis</i> - A_2B_2 ($\text{H}_2\text{P5a}$)	9,04-9,03 (d, 2H) 8,95 (s, 2H) 8,87 (s, 2H) 8,78-8,79 (d, 2H)	7,80-7,76 (m, 4H) 7,31-7,29 (d, 2H)	4,21 (s, 6H) 4,03 (s, 6H)	-2,70 (s, 2H)
<i>tris</i> - A_3B ($\text{H}_2\text{P5b}$)	9,06-9,05 (d, 2H) 8,90 (m, 4H) 8,83-8,82 (d, 2H)	7,79-7,77 (m, 2H) 7,30-7,32 (d, 1H)	4,22 (s, 3H) 4,03 (s, 3H)	-2,79 (s, 2H)

(a)



(b)



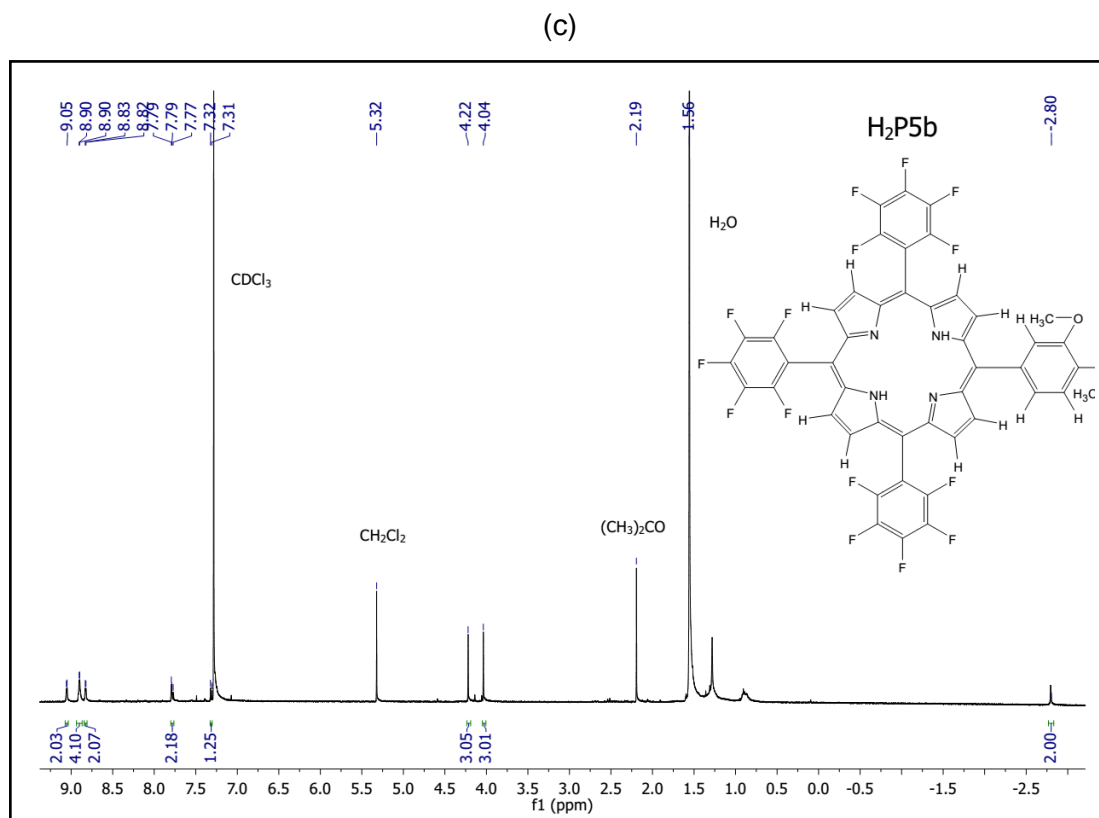


Figura 1.14. Espectro RMN ^1H (CDCl_3) das porfirinas não simétricas **(a)** *trans*-A₂B₂ (H₂P5), **(b)** *cis*-A₂B₂ (H₂P5a) e **(c)** *tris*-A₃B (H₂P5b).

A Figura 1.15 mostra as bandas de UV-VIS características dos compostos obtidos. Pode-se observar que os isômeros *cis* e *trans* da porfirina H₂P5 apresentam perfis espectrais parecidos, enquanto a porfirina tri-substituída (H₂P5b) apresenta pequenos deslocamentos hipsocrômicos na banda Soret e nas bandas Q.

O rendimento de síntese para a porfirina H₂P5 foi baixo (6,4%), porém significativo se comparado com o rendimento obtido na síntese de uma porfirina similar, a 5,15-bis-(3,5-dimetoxifenil)-10,20-bis(pentafluorfenil)porfirina (3,8%), a qual foi obtida utilizando-se a mistura dos aldeídos de interesse [108].

As caracterizações completas para as três porfirinas descritas estão apresentadas no anexo (pag. 143 e 144).

A porfirina *trans* H₂P5 teve sua estrutura cristalina elucidada por meio da difração de raios X em monocristais e os dados estão apresentados no anexo ao final deste trabalho (pag. 145 e 146). Além disso, a elucidação da estrutura do isômero *cis* (H₂P5a) e da porfirina tri-substituída (H₂P5b) está em andamento.

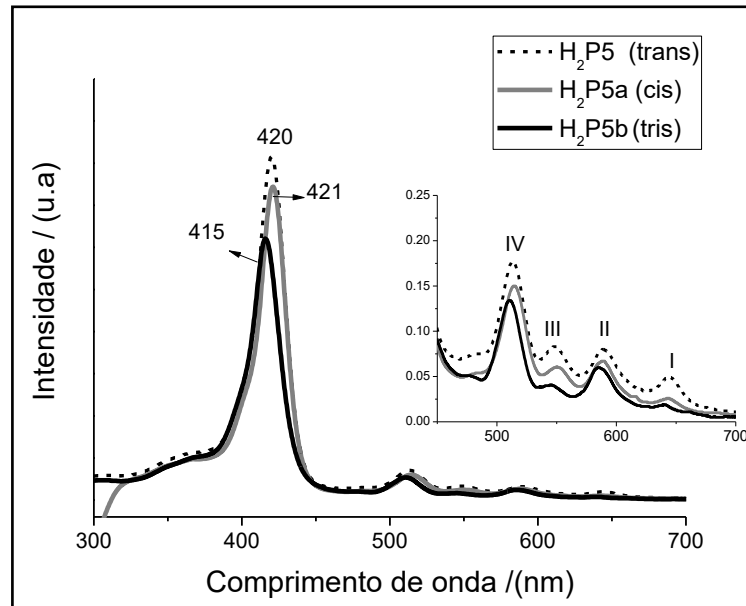


Figura 1.15. Espectro UV-VIS das porfirinas: *trans* H₂P5 (----) ($c = 7,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), *cis* H₂P5a (___) ($c = 1,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e *tris* H₂P5b (___) ($c = 6,18 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), com destaque para as respectivas bandas Q em ampliação.

1.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nessa etapa do trabalho (Capítulo 1) foi relatada a preparação de porfirinas e metaloporfirinas simétricas e não simétricas, as quais possuem diferentes grupos reativos em suas estruturas.

As porfirinas simétricas foram obtidas empregando-se metodologias já consagradas na literatura, com rendimentos próximos aos esperados.

As porfirinas não simétricas foram preparadas por meio da condensação entre um dipirrometano e um aldeído, conhecida como condensação do tipo McDonald 2+2, empregando-se metodologias proposta por Lindsey e colaboradores.

A porfirina *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-(difenil) (*trans*-A₂B₂, denominada H₂P4) foi obtida (rendimento de 20%) com contaminação de seu isômero *cis* (*cis*-A₂B₂, H₂P4a). Além disso, foi possível a separação e caracterização das porfirinas trissubstituídas: 5,10,15-tris-(pentafluorfenil)-20-(fenil)porfirina (tris-AB₃, H₂P4b) e 5-(pentafluorfenil)-10,15,20-(trifenil)porfirina (tris-A₃B, H₂P4c).

A porfirina inédita *trans* 5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (*trans*-A₂B₂, denominada H₂P5) foi obtida pura, porém com baixo rendimento (6,4%). Na síntese dessa porfirina, foi possível obtenção e separação dos isômeros *trans* (H₂P5) e *cis* (H₂P5a), os quais foram diferenciados por RMN de ¹H. Além disso, nesta síntese também foi possível isolar e caracterizar a porfirina trissubstituída 5,10,15-tris-(pentafluorfenil)-20-(3,4-dimetoxifenil)porfirina (tris-A₃B, H₂P5b). Apesar do baixo rendimento relatado, a síntese desta porfirina levou a melhores rendimentos se comparado a síntese de uma porfirina similar descrita na literatura, a qual foi obtida utilizando-se a mistura dos aldeídos de interesse. Além disso, a porfirina *trans* H₂P5 teve sua estrutura cristalina elucidada por meio da difração de raios X em monocristais. A elucidação da estrutura do isômero *cis* (H₂P5a) e da porfirina tri-substituída (H₂P5b) está em andamento.

Assim, apesar das metodologias empregadas levarem a formação dos compostos assimétricos *trans* desejados, a formação dos isômeros *cis* ainda é um inconveniente, devido à dificuldade de separação destes compostos, resultado em baixos rendimentos de síntese.

As porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas nesta etapa serão utilizadas como monômeros na preparação de polímeros de intrínscita microporosidade, os quais serão investigados como catalisadores em fase heterogênea em reações de oxidação do cicloocteno e cicloexano, descritos no capítulo 2.

CAPÍTULO 2. SÍNTESE DE NOVOS POLÍMEROS DE INTRÍNSECA MICROPOROSIDADE (PIMS) CONTENDO PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese e caracterização de novos compostos poliméricos de intrínseca microporosidade (PIMs) obtidos por meio da reação apresentada na Figura 2.1, empregando-se porfirinas ou metaloporfirinas como monômeros **A** ou **B**.
- Utilização dos novos PIMs em estudos catalíticos em fase heterogênea na oxidação do cicloocteno e cicloexano empregando-se iodosilbenzeno.
- Estudo da reciclabilidade dos PIMs em novos ciclos catalíticos e comparação da atividade catalítica entre os diversos sistemas.
- Estudos iniciais empregando-se um dos polímeros sintetizados na catálise de oxidação do cicloocteno na presença de peróxido de hidrogênio.

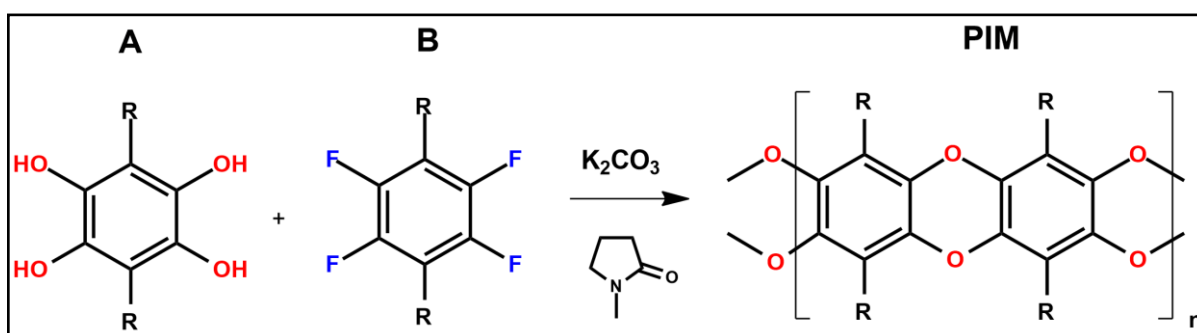


Figura 2.1. Representação esquemática da reação de polimerização para obtenção de novos PIMs empregando-se porfirinas ou metaloporfirinas como monômeros **A** ou **B**.

2.2 PROCESSOS EXPERIMENTAIS

2.2.1 Síntese e caracterização de novos PIMs baseados em porfirinas e metaloporfirinas

A síntese dos PIMs obtidos nesse trabalho foi realizada segundo a metodologia descrita por McKeown e colaboradores [70,78,79]. As porfirinas e metaloporfirinas sintetizadas foram utilizadas como monômeros (A ou B) (Figura 2.2), levando a síntese de 13 novos PIMs, os quais foram divididos em cinco classes (para facilitar a leitura e descrição dos resultados) e nomeados conforme mostra a Tabela 2.1.

Em um balão de fundo redondo (1 boca, 50 mL) foram adicionados os monômeros (A e B) e o K_2CO_3 anidro (em um excesso molar de aproximadamente 15 vezes). O balão, contendo os monômeros e o K_2CO_3 , foi acoplado a um sistema de refluxo sobre agitação magnética e atmosfera de nitrogênio. Em seguida, adicionou-se 4,0 mL do solvente 1-metil-2-pirrolidona (NMP) anidro. A reação foi mantida por aproximadamente 24 h a 170 °C, sob atmosfera de nitrogênio, observando-se a formação de um precipitado de cor preta. Após esse período, o aquecimento foi desligado e, quando o sistema atingiu temperatura ambiente, adicionou-se metanol e permitiu-se a agitação por aproximadamente 30 minutos. O sólido foi filtrado em um funil de placa porosa, macerado em almofariz com um pistilo, e lavado exaustivamente, sobre refluxo ou com um sistema Soxhlet, utilizando-se acetona, THF, clorofórmio e metanol. Ao final do processo o sólido foi filtrado em funil de placa porosa e seco em estufa à vácuo a 120 °C por aproximadamente 6 h.

Os polímeros designados P12A e P13A foram preparados empregando-se a combinação de três monômeros, conforme mostra a Tabela 2.1. Nesses casos, as metaloporfirinas (A2 ou A7) foram empregadas em uma proporção de apenas 5% (em mol) em relação ao monômero A4, os quais foram colocados para reagir com o monômero B2.

Os polímeros designados P1A e P10A foram metalados após suas sínteses utilizando-se acetato de manganês(II), na proporção 1 polímero:10 acetato de manganês (calculado com base na massa molar da unidade de repetição dos PIMs) em 4,0 mL de NMP anidro, sob atmosfera de nitrogênio, agitação magnética e temperatura de 120 °C, durante 24 h. Após esse período, os polímeros metalados (os quais serão denominados P1AMn e P10AMn) foram colocados em metanol e deixados sob agitação por aproximadamente 30 minutos e, em seguida, foram lavados extensivamente com os mesmos solventes citados anteriormente. Os PIMs preparados foram caracterizados por BET, TGA, FTIR, UV-VIS (em óleo mineral), RMN de ^{13}C sólido (P4A), ICP-OES, análise elementar (C, H, N ou C, H, N, F), XPS e EPR. Os rendimentos das reações poliméricas foram realizados com base na unidade de repetição dos PIMs sintetizados e ficaram em torno de 86-96%.

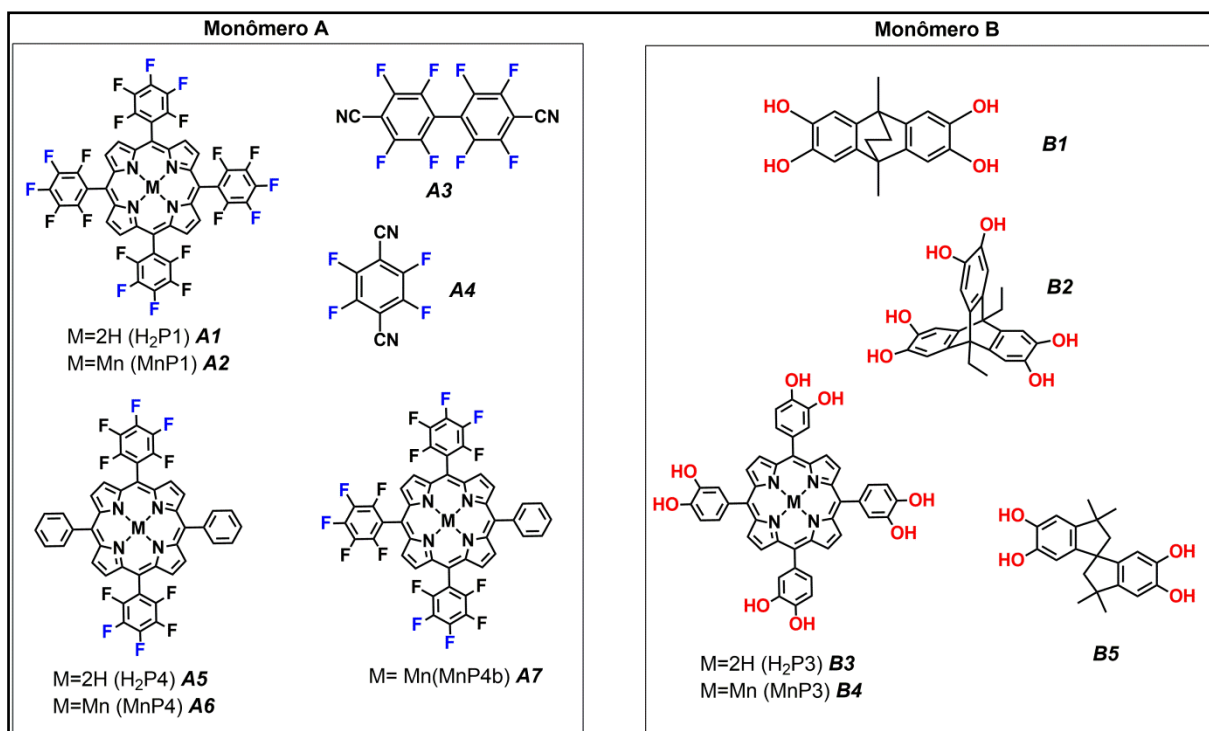


Figura 2.2. Representação da estrutura dos monômeros A e B utilizados para a síntese dos novos PIMs.

Tabela 2.1. Classificação, nome dos PIMs obtidos pela combinação dos monômeros A e B (apresentados na Figura 2.2), área superficial (BET) e a proporção molar dos monômeros empregados (A:B).

Classe	PIM	BET (m ² g ⁻¹)	Monômeros (A+B)	Proporção molar (A:B)
1	P1A	1207	A1 (H ₂ P1)+ B1	1:2
	P1AMn	830	A1 (H ₂ P1)+ B1	1:2
	P2A	960	A2 (MnP1)+ B1	1:2
	P3A	1080	A2 (MnP1)+ B2	0,75:1
2	P4A	1278	A1 (H ₂ P1)+ B3 (H ₂ P3)	1:1
	P5A	668	A1 (H ₂ P1)+ B4 (MnP3)	1:1
	P6A	646	A2 (MnP1)+ B3 (H ₂ P3)	1:1
	P7A	772	A2 (MnP1)+ B4 (MnP3)	1:1
3	P8A	441	A3 + B4 (MnP3)	2:1
	P9A	-	A4 + B4 (MnP3)	2:1
4	P10AMn	300	A5 (H ₂ P4) + B5	1:1
	P11A	450	A6 (MnP4)+ B1	1:1
5	P12A	453	[A2 (MnP1)+ A4]+ B2	[0,05:0,95]:0,7
	P13A	772	[A7 (MnP4b)+ A4]+ B2	[0,05:0,95]:0,7

Os monômeros designados A3, B1 e B2 foram preparados e caracterizados previamente pelo grupo de pesquisa do professor McKeown [109-112]. Os monômeros A4 e B5 são reagentes comerciais muito utilizados pelo grupo do mesmo professor para obtenção de diferentes PIMs [77,78].

2.2.2 Investigação da atividade catalítica dos novos PIMs empregando-se os substratos cicloocteno e cicloexano na presença de iodosilbenzeno como oxidante

Os PIMs descritos no item 2.2.1 foram empregados como catalisadores em fase heterogênea na oxidação dos substratos cicloocteno e cicloexano. As metaloporfirinas (MnP1 e MnP3) utilizadas como monômeros para a síntese de tais polímeros foram empregadas como catalisadores em fase homogênea sob as mesmas condições.

Em um frasco de aproximadamente 1,5 mL pesou-se o catalisador (P1AMn-P13A) e o oxidante iodosilbenzeno (PhIO), os quais foram desaerados com argônio por aproximadamente 15 minutos. Adicionou-se o solvente (mistura ACN:DCM, 1:1 v/v) seguido da adição do substrato (cicloocteno ou cicloexano) empregando-se uma proporção molar de 1:10:1000 (Px:PhIO:substrato, onde Px=P1AMn ao P13A). A razão molar foi calculada baseada na quantidade de metal presente nos polímeros, as quais foram medidas por análises de ICP (catálise heterogênea) ou baseada na massa molar das metaloporfirinas MnP1 e MnP3 (catálise homogênea). As reações de oxidação foram efetuadas durante 1 hora, sob atmosfera inerte, agitação constante, temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Após esse período, as reações foram inibidas com adição de solução saturada de sulfito de sódio (preparada em acetonitrila).

Para a catálise heterogênea, o sobrenadante da reação foi extraído para um frasco volumétrico de 2,0 mL e o sólido de reação foi lavado com a mistura de solventes (1ACN:1DCM). No caso da catálise homogênea, ao final da reação, a mistura de solvente foi transferida diretamente para o frasco volumétrico de 2,0 mL.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa e para a sua quantificação foi utilizado o método de padronização interna utilizando o bromobenzeno (10^{-2} mol L⁻¹ em ACN) como padrão interno. Os rendimentos foram calculados com base na quantidade de PhIO adicionado em cada reação. Reações controle também foram efetuadas utilizando-se o sólido P4A ou somente o oxidante PhIO (na ausência de catalisador), seguindo a mesma metodologia já descrita. Todas as reações foram realizadas pelo menos em duplicata.

Um estudo da reciclabilidade dos sólidos P3A, P5A, P6A e P7A foi realizado. Para isso, tais sólidos foram recuperados após o primeiro uso e lavados exaustivamente com diferentes solventes (água, acetonitrila, diclorometano e metanol) e foram secos a 130 °C

em estufa à vácuo por aproximadamente 24 horas. Os sólidos secos foram utilizados em novos ciclos catalíticos empregando-se as mesmas condições descritas acima.

Para verificar se qualquer porção solúvel na reação catalítica apresentava ou não atividade catalítica realizou-se o teste de Sheldon [113] que visa confirmar ou não o real caráter heterogêneo dos processos catalíticos. Nesse teste utilizou-se o polímero P3A na presença de cicloexano. Para isto, o catalisador P3A foi colocado em um frasco (1) na presença de PhIO, cicloexano e solvente (sob as condições apresentadas), durante 1 hora. Após esse período, a reação foi filtrada e a solução foi transferida para um frasco (2) contendo apenas PhIO. Prosseguiu-se a reação por mais 1 hora sob agitação magnética nas mesmas condições. Após esse período a solução foi transferida para um balão volumétrico de 2,0 mL e analisada por cromatografia em fase gasosa.

2.2.3 Investigação preliminar da atividade catalítica do polímero P3A na oxidação do cicloocteno na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante

O polímero P3A foi utilizado como catalisador para testes iniciais na reação de oxidação do cicloocteno usando peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio. A metaloporfirina MnP1 também foi utilizada para esse estudo em catálise homogênea.

Em um frasco de reação de 1,5 mL foram adicionados o catalisador (P3A ou MnP1), o substrato (cicloocteno), o oxidante (peróxido de hidrogênio) e, em alguns ensaios, o co-catalisador (imidazol). Foi adotada duas proporções diferentes de peróxido de hidrogênio além de duas estratégias diferentes de sua adição ao meio catalítico. Essas estratégias se resumem a: i) uma única adição de peróxido de hidrogênio, que corresponde a uma proporção molar de catalisador:oxidante:substrato:(imidazol) igual a 1:50:2000(200) e ii) a quantidade total de peróxido de hidrogênio correspondente à proporção molar total de 1:200:2000(200) de catalisador:oxidante:substrato:(imidazol), que foi fracionada em 4 partes e foram adicionadas sucessivamente a cada 15 minutos de reação.

O sistema foi mantido sob agitação magnética, por 1 hora, na ausência de luz e temperatura ambiente. O solvente utilizado foi uma mistura de diclorometano e acetonitrila (1:1 v/v). Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando o método de padronização interna para a quantificação dos produtos de reação. A porcentagem de conversão da olefina ao epóxido foi calculada com base na quantidade de cicloocteno utilizada.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A porfirina base livre H₂P1, 5,10,15,20-tetrakis-(pentafluorfenil)porfirina, quando complexada a diferentes metais, principalmente manganês ou ferro, representa um potente catalisador em reações de oxidação, tanto em catálise homogênea quanto heterogênea [5,7,22,57,72]. Essa porfirina é um ligante versátil para a obtenção e design de novos materiais. Isso se deve a alta reatividade dos átomos de flúor da posição *para* do grupo fenílico (Figura 2.2, A1), os quais são capazes de sofrer reações de substituição nucleofílica aromática [114,115]. Diante desse conhecimento, muitos trabalhos têm utilizado a porfirina H₂P1 como monômero para diversas reações de polimerização [70,116,117].

McKeown e colaboradores investigaram a reação de substituição nucleofílica entre a porfirina H₂P1 e quatro equivalentes de catecol, obtendo-se como produto o composto resultado de uma unidade de benzodioxano para cada par de átomos de flúor adjacentes substituídos em cada anel fenila (Figura 2.3) [70]. Os resultados obtidos sugerem que a substituição inicial dos átomos de flúor da posição *para* da porfirina H₂P1 é seguida por uma rápida substituição intramolecular dos átomos de flúor da posição *meta*.

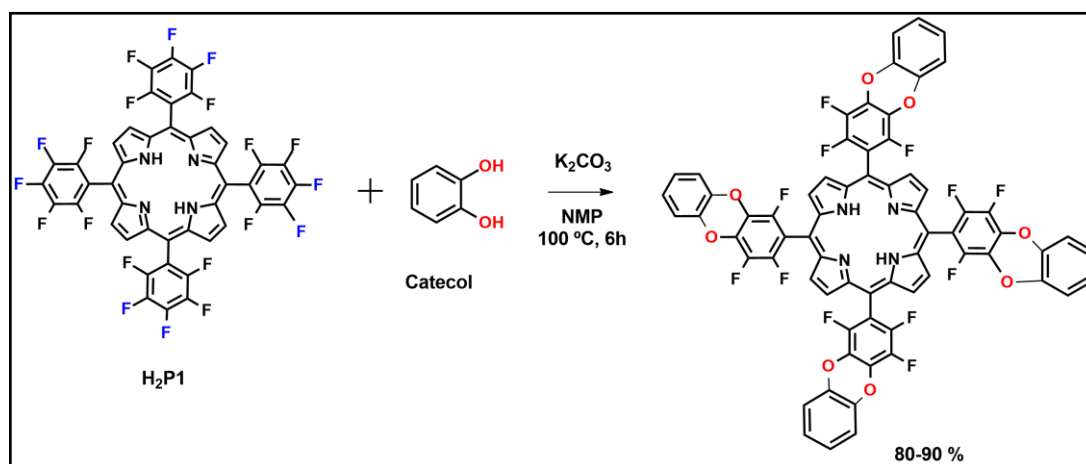


Figura 2.3. Representação esquemática da reação entre a porfirina H₂P1 e o catecol na proporção em quantidade de matéria de 1:4 [70].

Nesse trabalho os autores utilizaram tal reação para a síntese de um novo PIM baseado na porfirina H₂P1, por meio da sua reação com o monômero comercial 5,5',6,6'-*tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane* (C₂₁H₂₄O₄), representado na Figura 2.2 como B5, levando a formação de um polímero insolúvel em solventes orgânicos comuns. Tal polímero foi posteriormente metalado com íons de Fe(III) utilizando o sal de FeCl₃, obtendo-se um sólido polimérico com elevada área superficial (866 m² g⁻¹) e com potencial uso para a catálise heterogênea (Figura 2.4) [70].

Sendo assim, a obtenção dos novos polímeros, baseados no ligante porfirina e

apresentados neste trabalho, foram em parte baseados na reação apresentada na Figura 2.4, empregando-se diferentes porfirinas ou metaloporfirinas como monômeros (**A** ou **B**). Os resultados da síntese e caracterização desses compostos serão descritos a seguir.

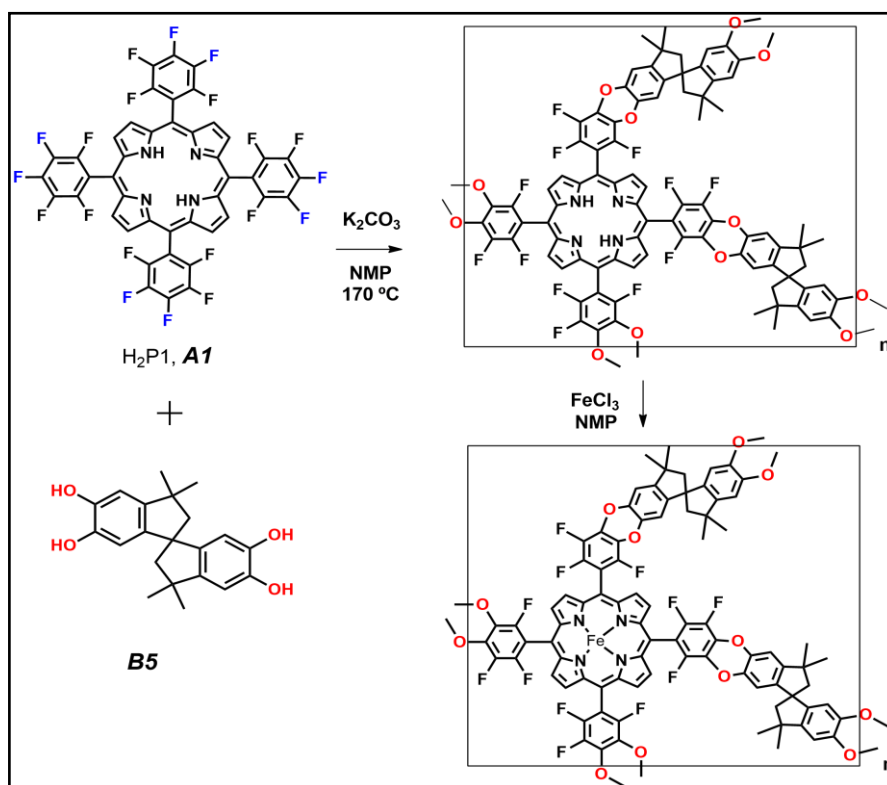


Figura 2.4. Representação esquemática da síntese de um novo PIM baseado em porfirina, o qual foi obtido por meio da reação da porfirina H_2P1 com o monômero comercial B5 [70].

2.3.1 Preparação e caracterização de novos PIMs baseados em porfirinas e metaloporfirinas

A síntese e caracterização de novos polímeros de intrínseca microporosidade (PIMs) foram desenvolvidas na Universidade de Edimburgo sob orientação do professor Neil McKeown, o qual trabalha com a síntese desse tipo de material por meio de diferentes reações e empregando diferentes tipos de monômeros [76-80,109].

Os compostos PIMs obtidos foram divididos em cinco classes conforme a presença de diferentes centros metálicos nas estruturas dos sólidos:

Classe 1: Polímeros obtidos por meio de reação empregando-se a porfirina H_2P1 (A1) ou a metaloporfirina $MnP1$ (A2), os quais foram denominados **P1A**, **P2A** e **P3A**. O polímero P1A foi posteriormente metalado empregando-se acetato de manganês(II), o qual foi denominado de **P1AMn**.

Classe 2: Polímeros obtidos por meio de reação empregando-se duas porfirinas como monômeros: a H_2P1 (A1) (ou seu composto metalado $MnP1$ - A2) e a porfirina H_2P3

(B3) (ou seu composto metalado MnP3 - B4). Os polímeros obtidos nessa classe foram denominados **P4A**, **P5A**, **P6A** e **P7A**.

Classe 3: Polímeros obtidos por meio de reação empregando-se a metaloporfirina MnP3 (B3), os quais foram designados **P8A** e **P9A**.

Classe 4: Polímeros obtidos por meio de reação empregando-se a porfirina não simétrica H₂P4 (A5) (ou seu composto metalado MnP4 - A6), os quais foram designados **P10A** e **P11A**. O polímero P10A também foi posteriormente metalado empregando-se acetato de manganês(II), o qual foi denominado de **P10AMn**.

Classe 5: Polímeros obtidos por meio de reação empregando-se a metaloporfirina MnP1 (A1) (ou a porfirina denominada H₂P4b - A7, a qual foi obtida como um sub produto da síntese da porfirina H₂P4, discutida previamente no capítulo 1 dessa tese), em uma proporção de apenas 5% (em mol) em relação ao monômero A4, os quais foram colocados para reagir com o monômero B2 (**P12A** e **P13A**). Esta proporção foi empregada para verificar a possibilidade de obtenção de tais polímeros utilizando-se pequenas quantidades de porfirinas, uma vez que o rendimento se síntese destas é geralmente baixo.

Todos os PIMs preparados se apresentaram insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como THF, acetona, clorofórmio ou metanol (após sua exaustiva lavagem com esses solventes para remoção dos monômeros inicialmente empregados e que não reagiram).

Esperava-se que os polímeros da classe 4 fossem solúveis em THF ou clorofórmio, uma vez que ambos os monômeros empregados para a síntese de tais polímeros possuem funcionalidade 2 (monômeros A5, A6, B1 e B5), como já anteriormente explicado na introdução desse trabalho. Caso fossem solúveis a determinação de suas massas molares por meio da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) seria possível [77]. Além disso, a maior solubilidade também permitiria a moldagem de tais polímeros para formação de membranas cujo potencial uso catalítico poderia ser investigado (como também já comentado na parte introdutória desse trabalho).

No entanto, observou-se que os polímeros da classe 4, são insolúveis na maioria dos solventes investigados (THF, clorofórmio e diclorometano por exemplo). Talvez, a falta de pureza da porfirina H₂P4 (a qual apresentou-se contaminada com seu isômero *cis*) tenha levando a formação polímeros em rede (*network*), explicando a insolubilidade dos polímeros P10A (ou do P10AMn) e P11A observadas.

2.3.1.1 Determinação da área superficial (método BET)

Medidas de adsorção de gás (interface gás/sólido) são utilizadas para se determinar a área superficial e a distribuição do tamanho de poro de uma grande variedade de materiais. O processo de adsorção é o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial. Nesse processo, as moléculas são adsorvidas fisicamente (fisissorção), o que envolve interações fracas (van der Waals) entre as moléculas do gás (adsorvato) e a superfície dos sólidos (adsorvente) [81,118].

Isotermas de adsorção são utilizadas para a obtenção da área superficial e também dão informações sobre a estrutura porosa de sólidos, mostrando a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida a uma dada temperatura constante em função da pressão do gás.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, o qual pode ser microporoso (diâmetro de poro menor do que 2 nm), mesoporoso (entre 2 a 50 nm) ou macroporoso (maior que 50 nm). De acordo com a IUPAC as isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis grupos, conforme apresentado na Figura 2.5 [81].

As Isotermas do Tipo I são características de materiais microporosos, as quais apresentam significativa adsorção de N_2 em baixa pressão relativa. As isotermas do Tipo II são típicas de materiais não porosos ou macroporosos (o ponto B indica a formação da monocamada). As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. As do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos, em que a histerese observada está relacionada ao fenômeno de condensação capilar dentro dos poros do material. Nesse processo, a dessorção do gás ocorre em uma pressão menor (em relação à adsorção) uma vez que as forças capilares precisam ser superadas. As isotermas do tipo VI são mais raras, e são obtidas por meio da adsorção do gás por um sólido não poroso com superfície quase uniforme [81,118].

Um modelo muito utilizado para a determinação da área superficial em sólidos foi desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller na década de 1940 (conhecido como método BET) [119] e foi utilizado para determinação da área superficial dos PIMs preparados nesse trabalho.

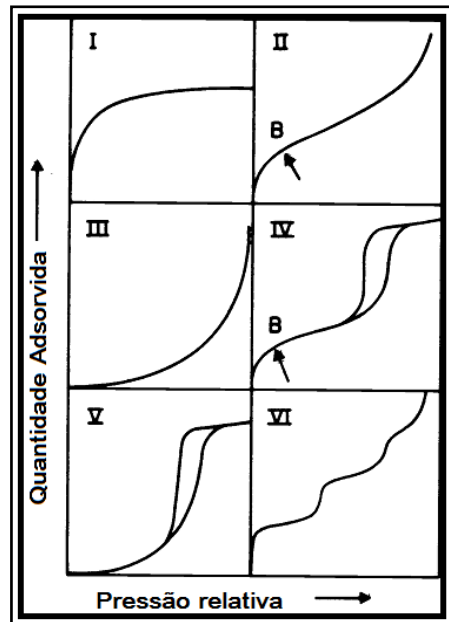


Figura 2.5. Classificação das isothermas de adsorção em seis tipos, segundo a IUPAC [81].

A microporosidade dos polímeros sintetizados foi investigada por medidas de adsorção de gás a 77 K (método BET), cujas isothermas estão apresentadas na Figura 2.6. Nessa figura estão apresentadas apenas as isothermas obtidas para os polímeros da classe 1 e 2, uma vez que os polímeros das outras classes também apresentaram o mesmo perfil de isoterma.

O formato das isothermas apresentadas na Figura 2.6 é característico de materiais com uma estrutura predominantemente microporosa (isoterma do Tipo I, Figura 2.5), os quais apresentam significativa adsorção de N_2 em baixa pressão relativa do gás ($p/p^0 < 0,1$), como relatado anteriormente [81].

Por meio das isothermas, pode-se observar ainda a presença de histerese no processo de dessorção, principalmente para os polímeros da classe 1, a qual se estende a baixas pressões relativas e, portanto, pode não estar associada à presença de mesoporosidade, podendo sim estar relacionada ao inchaço da cadeia polimérica, devido ao preenchimento dos polímeros com nitrogênio, como reportado para outros materiais dessa classe [77,109,120].

As isothermas dos outros polímeros obtidos nesse trabalho foram semelhantes as já apresentadas (figuras não mostradas), as quais são todas características de PIMs [70,79].

Os novos PIMs sintetizados apresentaram elevados valores de área superficial, com valores que variam de 1270 a 300 m^2g^{-1} , como apresentado na Tabela 2.2. Os polímeros P1A e P4A possuem apenas porfirinas base livre em sua estrutura e apresentaram os maiores valores de área superficial (1207 e 1278 m^2g^{-1} , respectivamente).

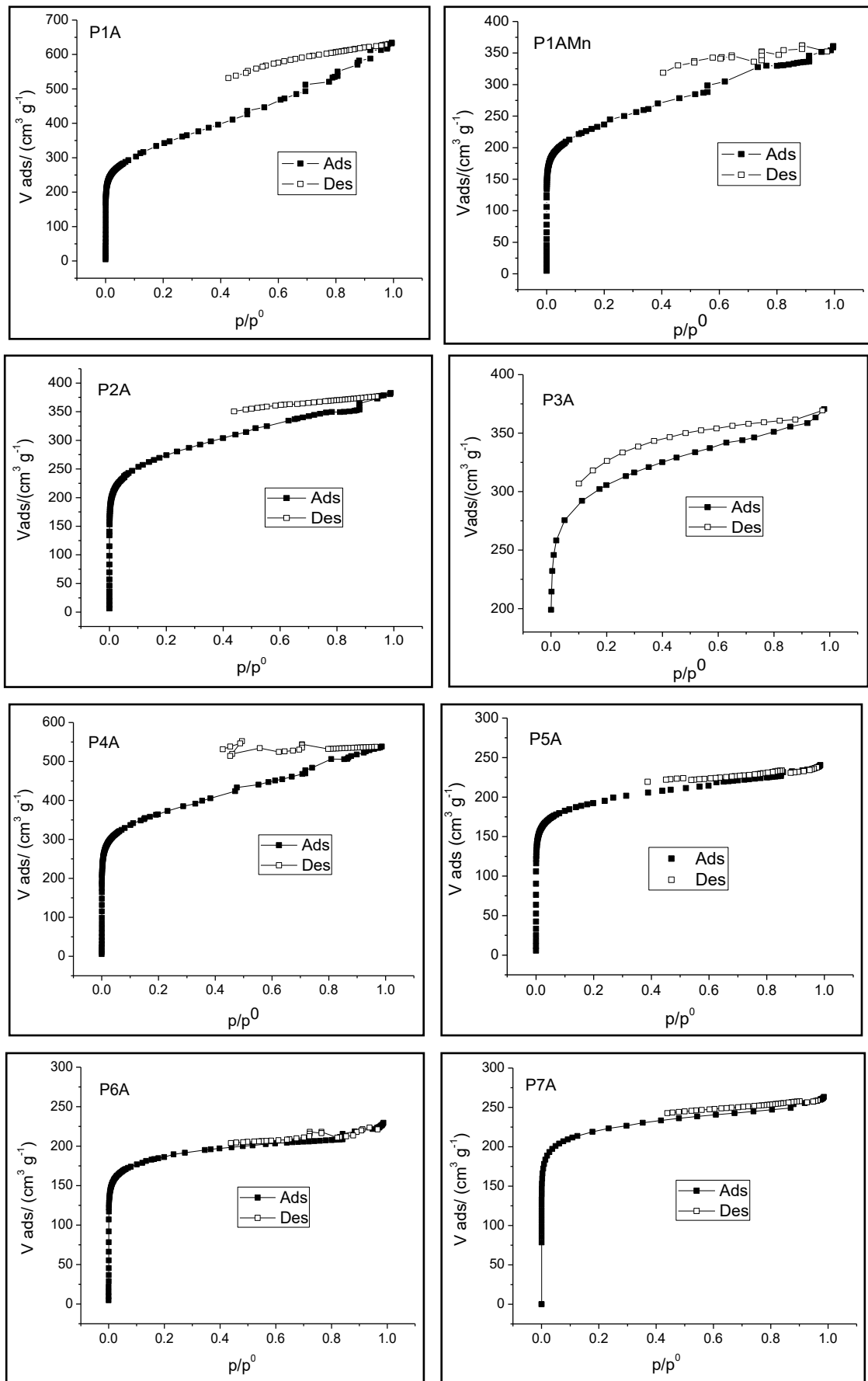


Figura 2.6. Isothermas de adsorção (ads) e dessorção (des) de nitrogênio a 77 K (método BET) dos PIMs da classe 1 (P1A, P1AMn, P2A e P3A) e classe 2 (P4A, P5A, P6A e P7A).

Em geral, o uso de metaloporfirinas (ou o processo de metalação após a preparação do polímero) levou a uma redução no valor da área superficial dos polímeros obtidos. Isto pode estar associado à presença de íons de Mn(III) complexados ao anel porfirínico, que reduzem os espaços livres nos sólidos poliméricos. Além disso, o processo de metalação após preparação dos polímeros também pode reduzir ainda mais a área superficial dos polímeros (P1AMn e P10AMn), uma vez que íons de manganês não complexados a porfirinas podem ficar aprisionados na estrutura polimérica, mesmo após exaustiva lavagem dos sólidos.

Os polímeros da classe 1 são análogos a PIMs contendo a porfirina H₂P1 relatados na literatura [70,71] e apresentaram área superficial similares aos valores já publicados.

Tabela 2.2. Valores de área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) para as diferentes classes de PIMs preparados nesse trabalho.

Classe	PIM	Área superficial/ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
1	P1A	1207
	P1AMn	830
	P2A	960
	P3A	1080
2	P4A	1278
	P5A	668
	P6A	646
	P7A	772
3	P8A	441
	P9A	Aguardando resultado
4	P10AMn	300
	P11A	450
5	P12A	453
	P13A	732

2.3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos sólidos foi realizada com o intuito de verificar a estabilidade térmica desses novos materiais preparados nesse trabalho.

A Figura 2.7 mostra a curva de TGA para o polímero P7A. Pode-se observar que a decomposição térmica ocorre, com perda de matéria orgânica, iniciando-se por volta de 380 °C. A perda de massa abaixo de 200 °C corresponde à moléculas de solvente fracamente

adsorvidas sobre a superfície do material. Os outros polímeros sintetizados apresentaram curvas como o mesmo perfil e, portanto as figuras não serão mostradas.

Todos os materiais poliméricos analisados apresentam perfil de decomposição térmica em torno de 300 a 400 °C, mostrando que as rígidas estruturas poliméricas são termicamente estáveis, resistindo a elevadas temperaturas. Além disso, em todos os casos, a decomposição térmica resultou em perda de massa total de apenas 40-75%, indicando combustão incompleta do material, mesmo em elevadas temperaturas [121].

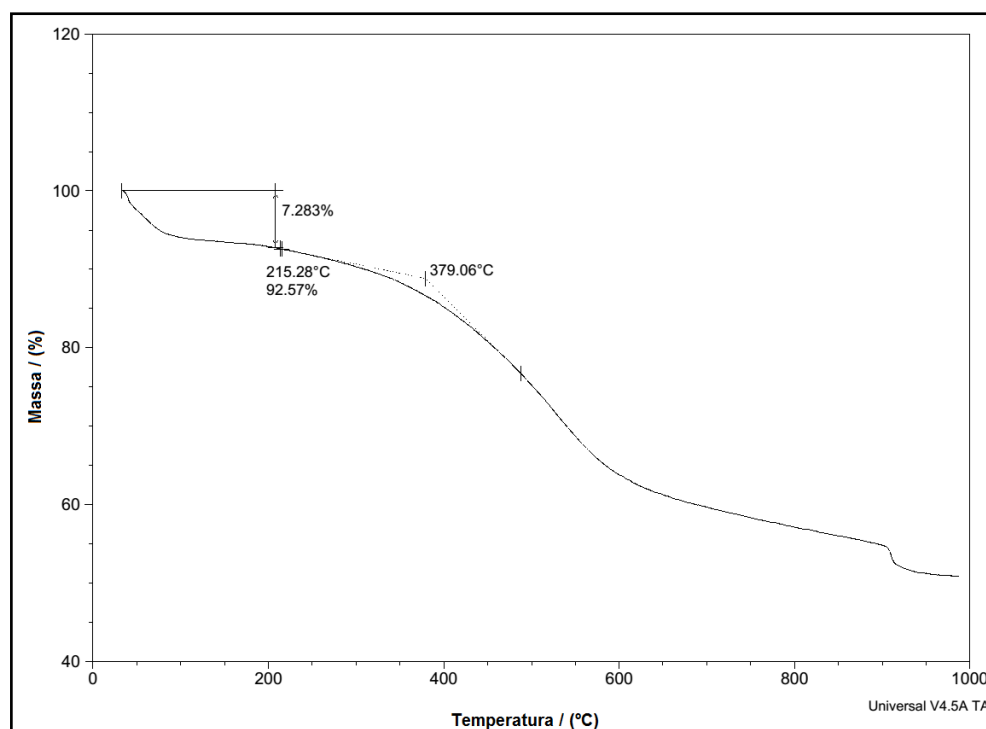


Figura 2.7. Curva de análise térmica (TGA) do polímero P7A.

2.3.1.3 Análise Elementar

Os resultados obtidos nas análises elementares de CHN (ou CHNF) para os polímeros preparados estão apresentados na Tabela 2.3.

De um modo geral, os resultados das análises de N, H e F são consistentes, em certo grau, com as estruturas propostas para as unidades de repetição propostas para os polímeros sintetizados. Porém, em muitos casos, os resultados das análises de carbono são muito inferiores aos valores calculados. Esse fato pode estar relacionado à presença de átomos de flúor que não reagiram, no final da cadeia polimérica, ou também aos problemas relacionados à análise, como a combustão incompleta do carbono [121]. Essa última hipótese corrobora às análises de TGA, onde se observou uma perda de massa total de apenas 40-75%, como já relatado.

Tabela 2.3. Resultados da análise de C,H,N (ou C,H,N,F) para os polímeros preparados.

Classe	Polímero, massa molar da unidade de repetição (g/mol)	Valor calculado (%) (C,H,N ou C,H,N,F)	Valor encontrado (%) (C,H,N ou C,H,N,F)	
1	P1A $C_{80}H_{38}O_8F_{12}N_4$ (1411,16)	C= 68,09 H=2,71 N= 3,97	C= 65,30 H= 2,49 N= 4,60	
	P1AMn $C_{82}H_{39}O_{10}F_{12}N_4Mn$ (1523,13)	C= 64,66 H= 2,58 N= 3,68	C= 53,1 H= 2,02 N= 3,75	
	P2A $C_{82}H_{39}O_{10}F_{12}N_4Mn$ (1523,13)	C= 64,66 H= 2,58 N= 3,68 F=14,97	C= 59,02 H= 2,44 N= 3,37 F= 12,15	
	P3A $C_{78}H_{32}O_{10}F_{12}N_4Mn$ (1468,03)	C= 63,82 H= 2,20 N= 3,82 F=15,53	C= 55,40 H= 1,80 N= 4,20 F= 24,14	
	P4A $C_{88}H_{32}O_8F_{12}N_8$ (1557,23)	C= 67,87 H= 2,07 N= 7,20 F= 14,64	C= 61,96 H= 2,02 N= 7,13 F= 13,38	
	P5A $C_{90}H_{33}O_{10}F_{12}N_8Mn$ (1669,22)	C= 64,76 H= 1,99 N= 6,71 F= 13,66	C= 53,59 H= 2,03 N= 5,97 F= 9,0	
	P6A $C_{90}H_{33}O_{10}F_{12}N_8Mn$ (1669,19)	C= 64,76 H= 1,99 N= 6,71 F= 13,66	C= 54,32 H= 2,06 N= 5,95 F= 12,42	
	P7A $C_{92}H_{34}O_{12}F_{12}N_8Mn_2$ (1781,16)	C= 62,04 H= 1,92 N= 6,29 F=12,80	C= 54,34 H= 2,0 N= 5,69 F=11,59	
	P8A $C_{62}H_{23}O_8N_6Mn$ (1010,80)	C= 71,29 H= 2,29 N= 8,12	C= 44,66 H= 3,08 N= 4,97	
	P9A $C_{62}H_{23}O_8N_6Mn$ (1034,82)	C= 71,96 H= 2,24 N= 8,31	C= 59,06 H= 2,51 N= 8,87	
	4	P10AMn $C_{67}H_{41}O_6F_6N_4Mn$ (1166,99)	C= 68,96 H= 3,54 N= 4,80	C= 54,38 H= 2,84 N= 4,14
		P11A $C_{64}H_{35}O_6F_6N_4Mn$ (1124,91)	C= 68,33 H= 3,14 N=4,98 F= 10,13	C= 62,58 H= 2,96 N= 5,06 F=8,86
5	P12A $C_{16,04}H_{6,7}O_{2,45}F_{0,32}N_{1,2}Mn_{0,03}$ (262,97)	C= 73,26 H=2,57 N=6,40 F= 2,31	C= 58,62 H= 3,13 N= 5,27 F= 1,99	
	P13A $C_{17,36}H_{7,36}O_{3,6}F_{0,27}N_{1,32}Mn_{0,03}$ (283,46)	C= 73,5 H= 2,62 N= 6,52 F= 1,81	C= 59,86 H= 3,42 N= 4,89 F=2,22	

As perdas mássicas referentes às moléculas de solvente ou de gases adsorvidos nos materiais também contribuem para as discrepâncias encontradas nos valores de carbono.

2.3.1.4 Análise de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES)

Análises de ICP-OES foram realizadas com o intuito de verificar a quantidade de manganês presente nos sólidos preparados. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.4.

Pode-se observar que a quantidade de Mn encontrada foi similar ou um pouco inferior a quantidade de Mn calculada, com base na fórmula molecular da unidade de repetição dos polímeros apresentada na Tabela 2.3.

Contudo, para os polímeros P1AMn e P10AMn, os valores de Mn encontrados são maiores do que o esperado. Isso pode ser explicado pelo fato de que, no caso desses polímeros, a metalação foi realizada após a síntese dos respectivos polímeros P1A e P10A. Sendo assim, íons de manganês podem permanecer aprisionados nas cavidades poliméricas mesmo após exaustiva lavagem com solventes, como já relatado.

Tabela 2.4. Resultados da análise de ICP-OES para os polímeros preparados.

Classe	Polímero	Quantidade de Mn calculada baseada na fórmula molecular (%)	Quantidade de Mn encontrada (%)
1	P1AMn	3,61	4,60
	P2A	3,61	2,90
	P3A	3,74	3,24
2	P5A	3,29	2,10
	P6A	3,29	2,40
	P7A	6,17	4,16
3	P8A	5,44	2,80
	P9A	5,31	3,50
4	P10AMn	4,71	7,20
	P11A	4,88	3,53
5	P12A	0,56	0,47
	P13A	0,58	0,58

2.3.1.5 Análise de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Análises de XPS dos PIMs preparados foram realizadas com a intenção de se verificar a composição elementar qualitativa da superfície desses materiais. Com o uso do XPS é possível analisar boa parte dos elementos da tabela periódica, com exceção do H e do He [122].

A Figura 2.8 mostra o espectro de XPS para os PIMs da classe 2, onde pode-se verificar que os materiais poliméricos são compostos principalmente por carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor. Além disso, os valores de energia de ligação para o manganês, Mn 2p ($2p_{3/2}$, BE= 641.9 e $2p_{1/2}$, BE=653.9) estão de acordo com os valores de energia de ligação reportados na literatura para porfirinas de Mn(III) [123-126], sugerindo que o processo de polimerização não mudou a coordenação do manganês no centro do anel macrocíclico.

As outras classes de polímeros preparadas (classe 1, 3 e 4) apresentaram espectros de XPS com o mesmo perfil daqueles apresentados na Figura 2.8 (Figuras não mostradas). No entanto, para os polímeros da classe 5 (P12A e P13A) a região do espectro correspondente a energia de ligação do manganês ficou de difícil visualização, uma vez que a quantidade de metaloporfirina, e conseqüentemente de manganês, nesses polímeros é pequena, o que está de acordo com os dados obtidos por ICP-OES (Tabela 2.4).

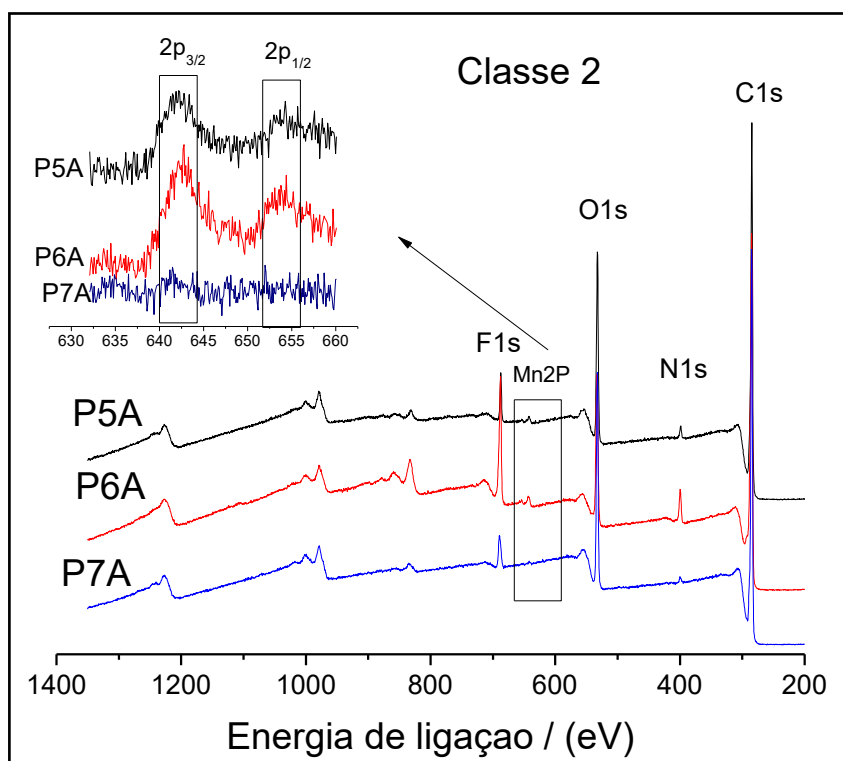


Figura 2.8. Espectros de XPS para os polímeros da classe 2 (P5A, P6A e P7A), mostrando em destaque a região de manganês (Mn2p).

2.3.1.6 Análise vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 2.9 apresenta os espectros de FTIR para os polímeros da classe 2 e também das metaloporfirinas empregadas na preparação desses sólidos, a MnP1 (monômero A2) e a MnP3 (monômero B4).

Nos espectros de FTIR dos polímeros (P4A a P7A) pode-se observar a presença das bandas referentes às metaloporfirinas, com pequenos deslocamentos causados pela modificação da estrutura, devido às novas ligações formadas.

Observa-se a presença da banda em 1255 cm^{-1} nos espectros dos polímeros, que pode estar relacionada ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C do grupo dibenzodioxano, sugerindo que houve a formação da ligação entre os monômeros A2 e B4. A metaloporfirina MnP3 (B4) também apresenta banda nessa região devido ao estiramento da ligação C-O dos grupos fenílicos. Porém, a observação dessa mesma banda para os demais polímeros, mesmo aqueles que não possuem a MnP3 em sua estrutura (espectros não mostrados) corrobora a possibilidade da banda em 1255 cm^{-1} ser referente à nova ligação formada (dibenzodioxano), esperada para a formação do material polimérico.

Além disso, os polímeros preparados não apresentaram bandas na região de 3500 cm^{-1} (região não mostrada) referente ao estiramento O-H dos monômeros B utilizados, indicando que eles reagiram com os respectivos monômeros A.

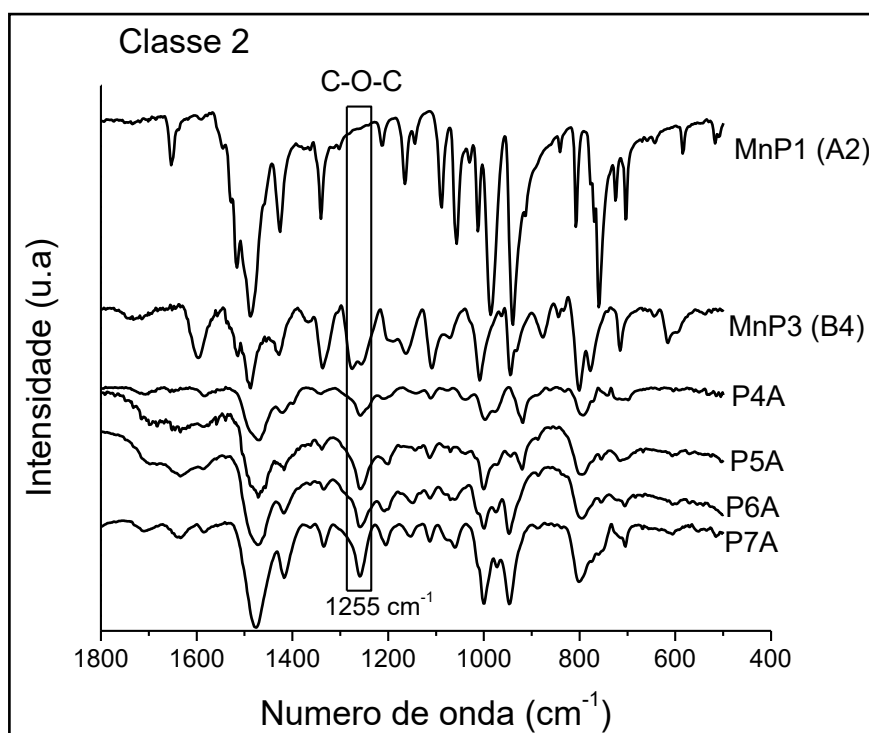


Figura 2.9. Espectros no infravermelho das metaloporfirinas MnP1 (monômero A2) e MnP3 (monômero B4) e dos polímeros obtidos por meio da reação entre ambas as porfirinas (metaladas ou não): P4A, P5A, P6A e P7A (classe 2).

2.3.1.7 Análise de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-VIS)

A Figura 2.10 mostra os espectros de UV-VIS resultantes de análises de amostras sólidas dispersas em óleo mineral das porfirinas (H_2P1 e H_2P3) e seus compostos metalados ($MnP1$ e $MnP3$).

Os sólidos poliméricos também foram analisados por UV-VIS (em óleo mineral) e os espectros para os polímeros da classe 1 ($P1A$, $P1AMn$, $P2A$ e $P3A$) estão apresentados na Figura 2.11.

Os polímeros da classe 1 possuem a H_2P1 ($P1A$) ou a $MnP1$ ($P1AMn$, $P2A$ e $P3A$) em suas estruturas. A porfirina base livre H_2P1 apresenta uma banda Soret típica em 411 nm, enquanto seu composto metalado, a $MnP1$, apresenta a banda Soret em 476 nm (Figura 2.10).

Nos espectros dos polímeros analisados (Figura 2.11) foi possível observar a presença da banda Soret típica com alguns deslocamentos para o $P1A$ (422 nm), $P1AMn$ (483 nm) e para o $P2A$ (480 nm). Por outro lado para o sólido $P3A$ observou-se a banda Soret em 475 nm, valor esse bem próximo ao observado na banda Soret da $MnP1$ (em 476 nm).

Essas observações sugerem que no polímero $P3A$ a metaloporfirina $MnP1$ provavelmente encontra-se pouco ou não distorcida após a formação da estrutura polimérica. No entanto, nos polímeros $P1A$, $P1AMn$ e $P2A$, os pequenos deslocamentos observados nas bandas Soret para maiores comprimentos de onda podem estar associados a distorções do anel macrociclo da H_2P1 ou da $MnP1$ presentes nesses sólidos, ocorridas devido às novas ligações formadas no processo de polimerização. De fato, tem-se observado que processos de imobilização geralmente levam a um deslocamento batocrômico da banda Soret de metaloporfirinas. Tal deslocamento pode estar associado à desestabilização dos orbitais de fronteira HOMO em relação ao LUMO em sistemas distorcidos, reduzindo o intervalo de energia entre estes orbitais [6,18,57,58,127].

Nos espectros dos polímeros $P1AMn$, $P2A$ e $P3A$ também foi possível observar a banda de transferência de carga da $MnP1$ (365 nm), com pequeno deslocamento batocrômico (em torno de 380 nm para os polímeros). A observação dessa banda também sugere a presença de porfirina de Mn(III) nos PIMs preparados [36,91-93]. Além dessas bandas, foi observado também nos espectros destes polímeros (Figura 2.11) uma banda na região de 435 nm, a qual é mais evidente no polímero $P1AMn$.

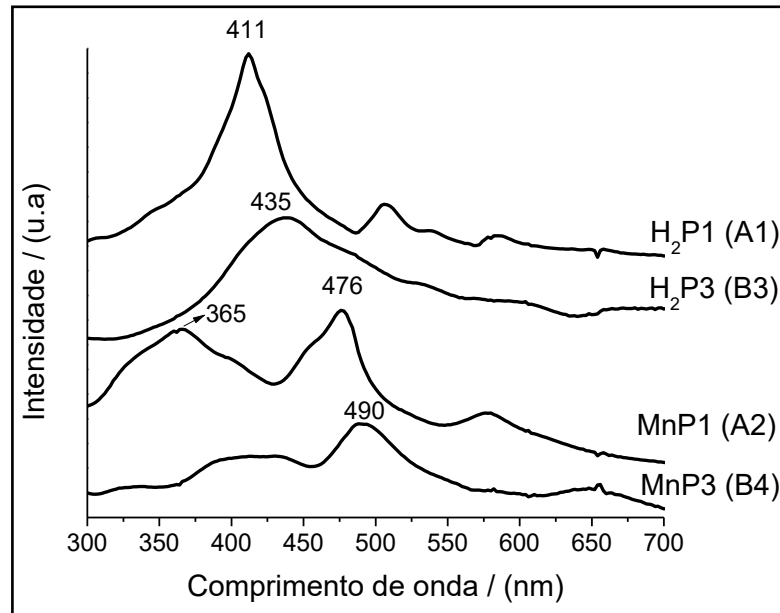


Figura 2.10. Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral das porfirinas (H_2P1 e H_2P3) e das metaloporfirinas (MnP1 e MnP3).

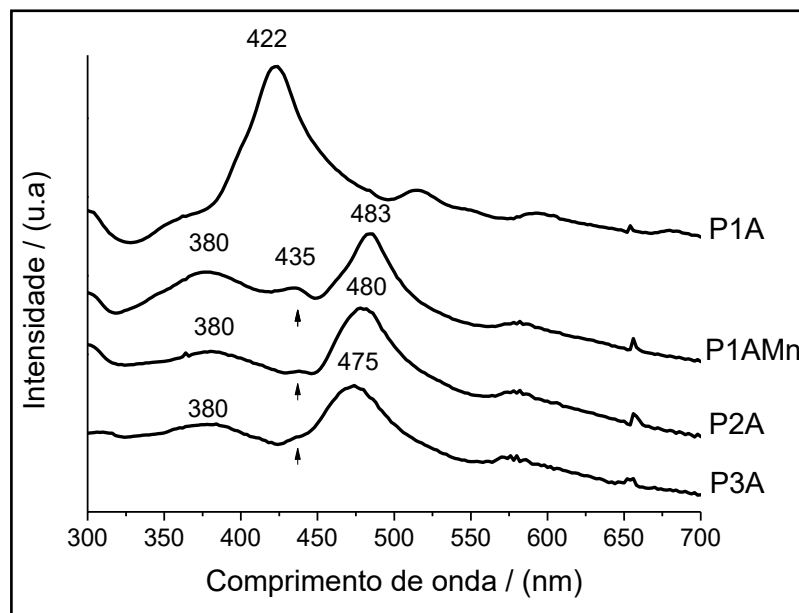


Figura 2.11. Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral dos polímeros da classe 1 (P1A, P1AMn, P2A e P3A).

A observação da banda em 435 nm levou a dúvida se esta estaria associada a presença de porfirina base livre (H_2P1) nestes polímeros, cuja banda Soret poderia estar apresentando deslocamento batocrômico (de 422 no P1A para 435 nm no P1AMn, P2A e P3A) devido à distorção da H_2P1 na estrutura dos outros polímeros. O fato do polímero P1AMn ter sido obtido pela metalação do polímero P1A poderia explicar a evidência da banda em 435 nm nesse polímero (P1AMn), uma vez que existe a possibilidade de restar porfirinas base livre em sua estrutura. No entanto, contra essa argumentação existe o fato

de que os polímeros P2A e P3A foram obtidos empregando-se a porfirina já metalada (MnP1) e mesmo assim também foi possível observar a presença dessa banda, não justificando a presença de porfirina base livre nos sólidos poliméricos.

Diante disto e sabendo-se que porfirinas de Mn(II) apresentam também a banda Soret nesta região [93,128,129], decidiu-se investigar a possibilidade de que metaloporfirinas de Mn(II) estivessem presentes nas estruturas poliméricas dos PIMs preparados, seja aqueles resultantes da metalação posterior do sólido polimérico seja aqueles que foram preparados usando porfirinas já metaladas com ions de Mn(III).

Para isso, esses polímeros foram submetidos à análises de EPR. O espectro de EPR para o polímero P7A (MnP1+MnP3) está apresentado na Figura 2.12, onde é possível observar um sinal típico de manganês(II) em complexos de porfirinas, com um sinal isotrópico em $g = 2,00$ [15,92,130]. Como já relatado, sistemas paramagnéticos de Mn(III) não apresentam sinal quando analisados pela técnica de EPR com polarização perpendicular ao eixo de magnetização em banda X (EPR convencional) [130]. Além disso, esse sinal foi observado em todos os PIMs analisados por EPR (com maior ou menor intensidade), indicando então a presença de alguma quantidade de Mn(II)porfirina em todos as estruturas poliméricas preparadas.

As metaloporfirinas MnP1 e MnP3 também foram analisadas por EPR e não apresentaram o sinal referente a Mn(II), apresentando-se EPR silenciosa a técnica, confirmando que os materiais de partida para síntese dos polímeros continham apenas Mn(III) em suas estruturas.

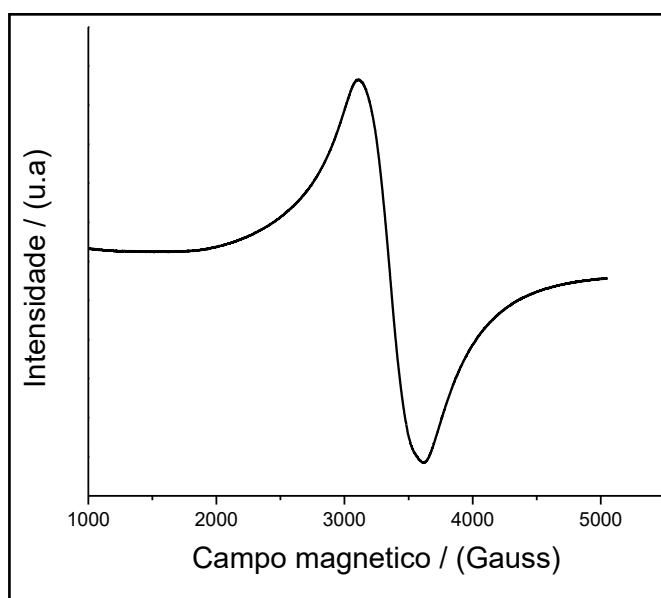


Figura 2.12. Espectro EPR à 77 K para o polímero P7A.

Na análise de EPR dos polímeros P1AMn e P10AMn já se esperava observar algum sinal referente a pequenas contaminações de íons de manganês(II), proveniente do sal utilizado para metalação, o acetato de manganês(II), uma vez que, como já dito, a metalação desses polímeros foi realizada após suas sínteses. Esse fato poderia levar a obtenção de sólidos contendo íons de manganês(II) presos nas estruturas poliméricas, mesmo após exaustiva lavagem (como confirmado por análises de ICP). Porém, a presença do mesmo sinal em todos os polímeros analisados sugere que o processo de polimerização esteja levando a redução de algumas moléculas de manganês(III)porfirina dos monômeros do polímero.

Manganês(III)porfirinas podem ser reduzidas a Mn(II) por utilização de um agente redutor apropriado, porém a estabilidade de porfirinas de Mn(III) é surpreendente em relação ao seu complexo reduzido. Assim tem-se observado que complexos de Mn(II)porfirina são geralmente instáveis e se oxidam facilmente ao ar. As fortes ligações σ e π do íon manganês(III) com o anel porfirínico podem explicar tal estabilidade desses complexos, como relatado no capítulo 1 desse trabalho [128,129].

Apesar disso, alguns trabalhos têm mostrado que porfirinas de terceira geração, com átomos de halogênio nas posições β -pirrólicas, podem estabilizar íons de Mn(II), os quais se mantêm estáveis mesmo expostos ao ar [131,132].

Os processos de obtenção dos polímeros contendo manganês porfirinas, seja pela metalação prévia da porfirina seguida da construção do polímero (caso dos sólidos P2A e P3A) seja pela preparação do composto com a porfirina base livre seguido da sua metalação com acetato de manganês(II) (caso dos sólidos P1AMn e P10AMn), foram realizados no solvente *N*-metilpirolidona e com controle da presença de oxigênio pelo borbulhamento de gás nitrogênio.

A *N*-metilpirolidona (NMP) é o solvente frequentemente empregado em trabalhos com materiais poliméricos, pois ajuda na solubilização ainda que parcial do polímero ou dos componentes utilizados na sua preparação [70,79].

No entanto, alguns relatos têm mostrado a utilização desse solvente como reagente ativo em processos redutivos visto que a presença de traços de oxigênio, água e aquecimento pode levar a decomposição da molécula de NMP formando espécies oxidadas [133,134].

Jeon e colaboradores investigaram as espécies de oxidação do NMP na presença de água, O₂ e a temperatura de 160 °C. Tais autores verificaram que a espécie oxidada 5-hidroxi-*N*-metil-2-pirrolidona foi a responsável pela redução de íons de prata em um processo de síntese de nanopartículas de prata [134].

A fim de investigar se o NMP contribui para o processo de redução de Mn(III)porfirina a Mn(II)porfirina durante os processos de polimerização, uma pequena

quantidade do complexo MnP1 foi colocada em um balão de fundo redondo e solubilizada com aproximadamente 4 mL de NMP. O balão foi acoplado a um sistema de refluxo, sob agitação magnética, atmosfera de argônio e a temperatura de 170 °C. Este experimento foi acompanhado por UV-VIS e EPR, os quais comprovaram a formação de Mn(II)porfirina, ou seja, comprovaram que o processo de redução está ocorrendo.

A presença de traços de oxigênio combinado com produtos de decomposição do NMP pode criar condições para que parte da Mn(III)P presente seja reduzida a Mn(II)P e seja posteriormente incorporada a estrutura do sólido polimérico, ou ainda a Mn(III)P já polimerizada pode ser reduzida visto que a reação de polimerização se estende por 24 horas. Processo semelhante pode ocorrer quando se parte do material polimérico P1A contendo a porfirina base livre. Durante o processo de metalação, a porfirina é metalada a Mn(III)P mas alguns complexos podem sofrer redução a Mn(II)P. No entanto, essa redução de Mn(III) a Mn(II) é parcial visto que a presença de Mn(III)P é evidente na análise de UV-VIS e XPS dos polímeros.

O espectro de UV-VIS para os polímeros da classe 2 estão apresentados na Figura 2.13. O polímero P4A (H₂P1+H₂P3) apresentou a banda Soret típica em 428 nm, de porfirinas base livre empregadas na sua obtenção.

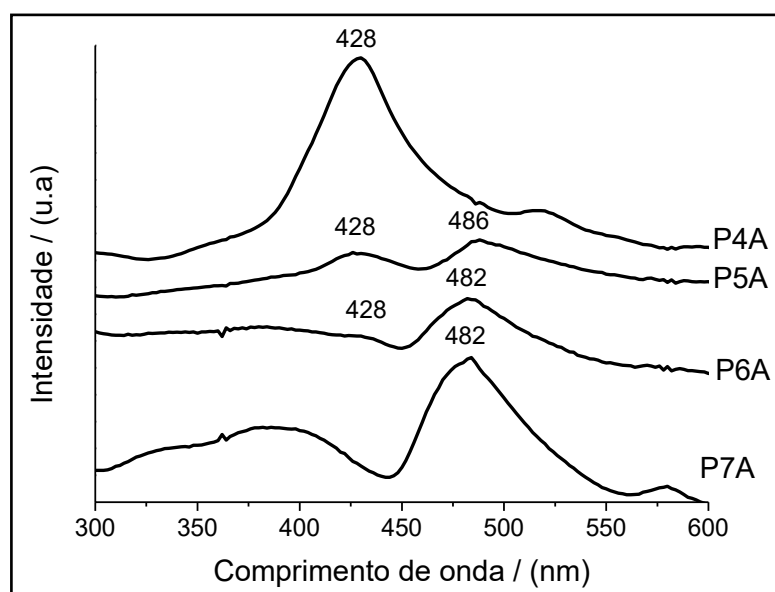


Figura 2.13. Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral dos polímeros da classe 2 (P4A, P5A e P6A e P7A).

Para os polímeros P5A (H₂P1+ MnP3) e P6A (MnP1 + H₂P3) além da banda Soret referente a base livre (428 nm) também foi possível observar a banda Soret da porfirina metalada em 486 nm (P5A) e 482 nm (P6A).

Para o polímero P7A (MnP1+MnP3) foi possível observar uma única banda Soret das metaloporfirinas em 482 nm, além da banda próxima a 380 nm referente a transferência de carga [93], típica das metaloporfirinas MnP1 e MnP3.

Os polímeros da classe 3 e 4 também apresentaram banda Soret característica de metaloporfirinas com pequeno deslocamento batocrômico (Figura não mostrada). Enquanto que, a intensidade da banda Soret das metaloporfirinas presentes nos polímeros da classe 5 foram baixas, devido a menor quantidade de porfirina nestes polímeros (Figura não mostrada).

2.3.1.8 RMN de ^{13}C (estado sólido)

Na tentativa de se obter informações sobre a estrutura dos materiais obtidos, realizou-se uma análise de RMN de ^{13}C de estado sólido para o polímero P4A ($\text{H}_2\text{P1}+\text{H}_2\text{P3}$), o qual não possui íons Mn(III) em suas estruturas, conforme mostra a Figura 2.14.

Polímeros porosos tendem a apresentar linhas largas no espectro de RMN de sólido, apresentando geralmente resolução limitada no espectro. Por esse motivo não foi possível obter muitas informações empregando-se esta técnica [135].

Por meio da Figura 2.14 é possível observar a presença de apenas quatro sinais (139, 129, 115 e 103 ppm), os quais estão na faixa de deslocamento de grupos aromáticos, o que está de acordo com a unidade de repetição proposta nos compostos poliméricos, uma vez que todos os carbonos presentes são aromáticos.

O carbono ligado ao átomo de flúor apresenta sinal especialmente largo, devido ao forte acoplamento da ligação C-F, o que pode dificultar a visualização de outros sinais esperados para a estrutura nessa região. Apesar do uso dessa técnica não ter contribuído muito com o entendimento da estrutura do polímero, é possível inferir a formação de um polímero em rede, devido ao alargamento das bandas observadas, como dito anteriormente.

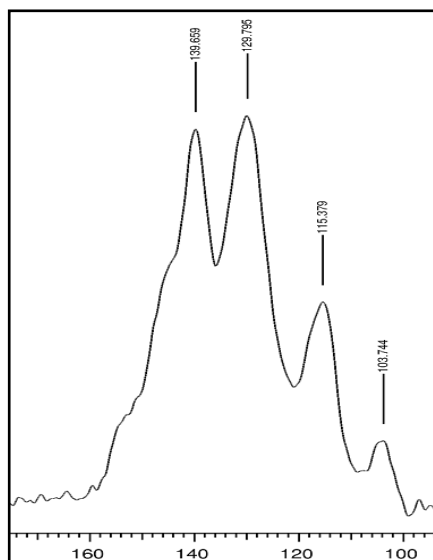


Figura 2.14. RMN de ^{13}C de estado sólido do polímero P4A.

2.3.2 Investigação da atividade catalítica dos novos sólidos PIMs empregando-se os substratos cicloocteno e cicloexano na presença de iodosilbenzeno como oxidante

Os novos sólidos PIMs preparados nesse trabalho foram investigados como catalisadores em fase heterogênea para oxidação dos substratos cicloocteno e cicloexano utilizando o doador de oxigênio modelo iodosilbenzeno (PhIO), frequentemente empregado em investigações catalíticas de oxidação envolvendo metaloporfirinas [52,53,11-19,136,137].

O esquema da Figura 2.15 apresenta a reação catalítica investigada e os possíveis produtos de oxidação majoritariamente obtidos em reações envolvendo metaloporfirinas como catalisadores. O PhIO é uma fonte eficaz de oxigênio, uma vez que é um oxidante de 2 elétrons e possui apenas um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo de saída (iodobenzeno). Assim, por meio da transferência do átomo de oxigênio para as metaloporfirinas e a oxidação do metal e do anel porfirínico leva a espécie catalítica ativa [52,53,138].

As metaloporfirinas MnP1 (monômero A2) e MnP3 (monômero B4) foram investigadas como catalisadores em fase homogênea para fins de comparação da catálise homogênea versus heterogênea.

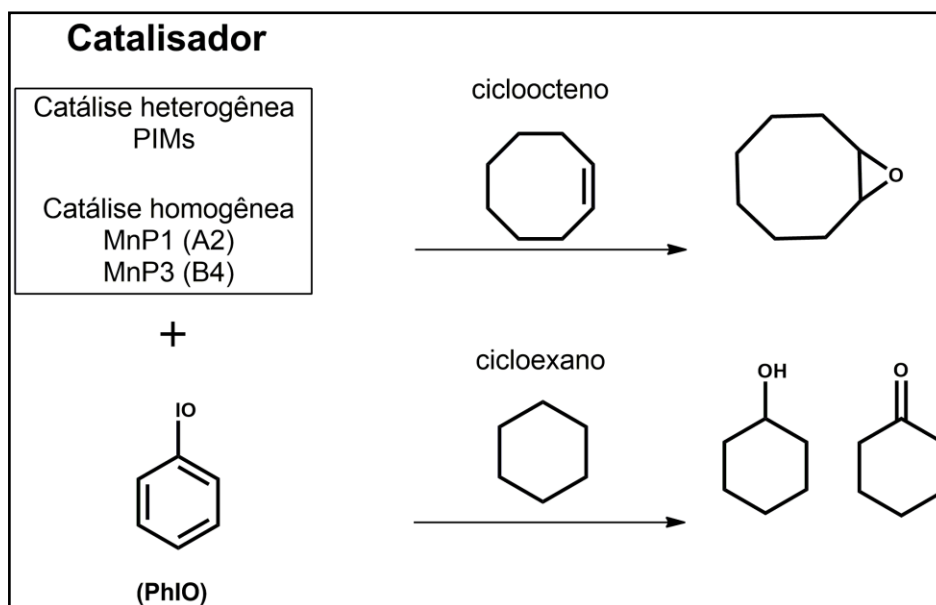


Figura 2.15. Representação esquemática das reações de oxidação empregando-se como catalisadores os novos sólidos PIMs preparados (catálise heterogênea) ou as metaloporfirinas MnP1 e MnP3 (catálise homogênea), na presença de iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio.

O cicloocteno é geralmente utilizado em nosso grupo de pesquisa como substrato diagnóstico para avaliação da capacidade catalítica de novos compostos [15-18,22,23]. Trata-se de um substrato de fácil oxidação o qual é bastante utilizado para verificar a acessibilidade dos sítios catalíticos de novos materiais para aplicação em catálise heterogênea [52,139,136]. Dessa forma, a eficiência catalítica dos novos PIMs foi investigada primeiramente empregando-se o cicloocteno como substrato.

Por outro lado, o cicloexano é um substrato de mais difícil oxidação. As reações de oxidação do cicloexano catalisadas por metaloporfirinas em geral levam a obtenção majoritária dos produtos cicloexanol e cicloexanona, que será explicado posteriormente [6,53,137]. Alguns dos polímeros foram selecionados e investigados para a catálise de oxidação desse substrato. Além da investigação da eficiência catalítica, o cicloexano permite investigar a seletividade do catalisador a um dado produto (para álcool ou cetona).

2.3.2.1 Oxidação do cicloocteno

Metaloporfirinas em solução e na presença de PhIO como doador de oxigênio geralmente catalisam a reação de oxidação do cicloocteno eficientemente e levam a formação de apenas um produto, o epóxido correspondente [5,52,139,136].

Essa seletividade para a formação do epóxido se deve a baixa estabilidade do radical alílico em anéis de oito membros, por exemplo, quando comparado a outro substrato,

o cicloexeno. Esse radical geralmente leva a formação de produtos alílicos em alcenos como, por exemplo, é observado com na oxidação do cicloexeno que leva a produção de epóxido além dos produtos alílicos álcool e cetona. Porém, para o cicloocteno o radical vinílico é mais estável, favorecendo a formação do epóxido correspondente [139].

O mecanismo geral proposto para a reação catalítica de oxidação de alcenos por metaloporfirinas está representado na Figura 2.16 [139,136]. Como pode ser observado, a espécie catalítica ativa (no exemplo a $Mn^V(O)P$), forma um complexo de transferência de carga com o alceno, o qual pode levar a formação do epóxido de duas maneiras: i) por meio da formação de uma “gaiola de solvente” a qual favorece a transferência de elétron do alceno para a espécie $Mn^V(O)P$, seguida pela formação de um carbocátion e subsequente transferência de oxigênio, gerando o epóxido ou ii) pela formação de um radical intermediário que ataca o alceno gerando o produto epoxidado [136].

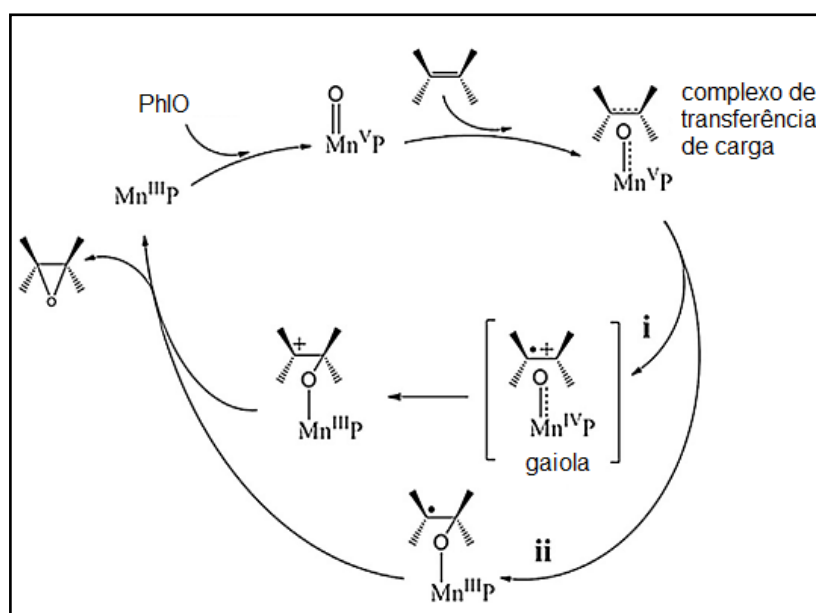


Figura 2.16. Representação esquemática proposta para a reação catalítica de oxidação de alcenos na presença de metaloporfirinas (no caso uma manganês porfirina $Mn^V(O)P$), usando PhIO como doador de oxigênio (adaptado a partir da referência [136]).

No gráfico da Figura 2.17 estão apresentados os resultados catalíticos de rendimento do epóxido ciclooctenóxico obtidos para oxidação do cicloocteno com os catalisadores MnP1, MnP3 (catálise homogênea) e para os PIMs (catálise heterogênea): classe 1 (P1AMn, P2A, P3A), classe 2 (P4A, P5A, P6A e P7A), classe 3 (P9A) e classe 5 (P13A), na presença de PhIO como oxidante. Além disso, a Figura 2.17 também apresenta o resultado da reação controle, em que se utilizou o PhIO e o cicloocteno na ausência de qualquer um dos catalisadores.

Os polímeros P8A (classe 3) e P12A (classe 5) não foram investigados como catalisadores na catálise de oxidação do cicloocteno devido aos bons resultados obtidos empregando-se polímeros da mesma classe (os quais serão descritos a seguir). Além disso, devido a pequena quantidade desses sólidos poliméricos optou-se pela investigação catalítica na presença de um substrato mais inerte, o cicloexano, que será descrito posteriormente.

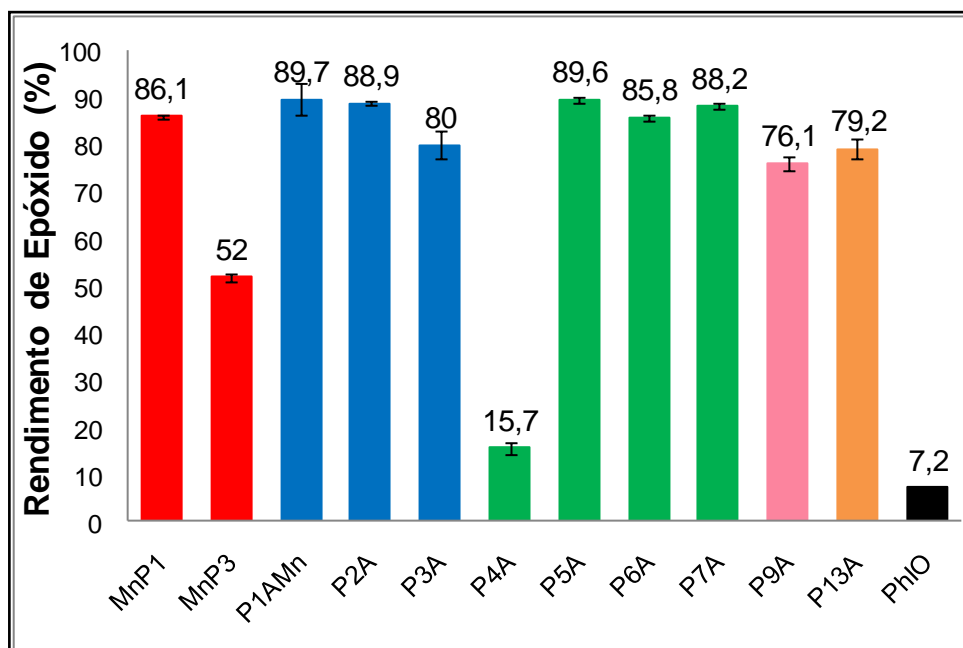


Figura 2.17. Resultados obtidos para oxidação do cicloocteno por PhIO utilizando-se como catalisadores as metaloporfirinas MnP1 e MnP3 em catálise homogênea (barra vermelha) e os sólidos PIMs em catálise heterogênea: classe 1 (barra azul), classe 2 (barra verde), classe 3 (barra rosa) e classe 5 (barra laranja). O rendimento de epóxido (eixo y) foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão. O resultado da reação controle (PhIO+substrato sem catalisador) está representado pela barra de cor preta.

Embora os polímeros da classe 4 tenham sido preparados e caracterizados nesse trabalho, sua atividade catalítica só será investigada futuramente.

A metaloporfirina MnP1 (monômero A2) apresentou um rendimento de epóxido de 86%, rendimento alto como esperado para essa porfirina de segunda geração e amplamente relatado na literatura [7,57]. O bom desempenho catalítico da MnP1 está associado

principalmente a estabilidade desse composto em solução. Tal estabilidade é conferida pelos átomos de flúor dos grupos fenílicos (da posição *meso*), os quais retiram densidade eletrônica do anel porfirínico, protegendo a porfirina de possíveis ataques eletrofílicos que poderiam levar a sua degradação [3,5].

A metaloporfirina MnP3 (monômero B4) apresentou um rendimento de 52%. O menor rendimento catalítico da MnP3 em comparação ao alto rendimento da MnP1 pode estar associado a sua menor solubilidade no meio catalítico de reação (mistura de solventes 1ACN:1DCM) se comparado a MnP1, a qual apresentou-se completamente solúvel nesse meio. Além disso, a MnP3 possui estrutura intermediária entre porfirinas de primeira e segunda geração (não possuem grupos retiradores de densidade eletrônica tão eficientes, como halogênios, ou volumosos nas posições *orto* do substituinte *meso* fenílico) [15,43], sendo, portanto, menos eficiente nas reações catalíticas de oxidação, como já comentado na introdução deste trabalho [3,5,15,52].

Processos de heterogeneização podem levar a uma redução na atividade catalítica de metaloporfirinas devido à dificuldade de acesso dos reagentes e do substrato ao centro metálico [15-18,140]. O meio homogêneo proporciona uma maior probabilidade de colisões efetivas entre as moléculas. Além disso, a acessibilidade do substrato ao centro catalítico pode ser mais favorecida em solução, uma vez que não há impedimentos causados por fenômenos de transferência de massa.

Por outro lado, a heterogeneização também pode resultar em rendimentos catalíticos superiores aos observados na catálise homogênea. Isso pode ser explicado considerando-se que o catalisador quando heterogeneizado em um suporte por processos de imobilização, ou na forma de um sólido estruturado (MOF ou PIM), fica protegido de interações bimoleculares que podem levar a sua destruição ou contribuir para sua inativação ou diminuição de eficiência catalítica (por exemplo, por dimerização). Além disso, quando heterogeneizado ou estruturado a maior ou menor solubilidade do catalisador passa a não ser fator predominante no desempenho catalítico. Esses motivos podem justificar um melhor desempenho catalítico de catalisadores heterogeneizados, caso fenômenos de transferência de massa sejam irrelevantes.

No presente trabalho, os diferentes polímeros contendo manganês porfirinas apresentaram rendimento catalítico similar ou superior ao obtido na catálise homogênea empregando a MnP1 de segunda geração mais eficiente ou a MnP3 menos eficiente (Figura 2.17).

Além disso, mesmo o polímero que possui apenas a MnP3 (sólido P5A) em sua estrutura, apresentou rendimento catalítico (89,6%) superior ao resultado da catálise homogênea com essa metaloporfirina (52%), mostrando a vantagem da heterogeneização

desse complexo na forma de sólido polimérico, minimizando os efeitos de insolubilidade do composto no meio de reação da catálise homogênea.

Os bons rendimentos catalíticos observados para os sólidos poliméricos sugerem que os centros metálicos das metaloporfirinas nesses sólidos devem estar facilmente acessíveis ao substrato cicloocteno e também ao iodossilbenzeno. A alta densidade de sítios catalíticos nesses materiais (metaloporfirinas fazem parte de toda a estrutura polimérica) aliada à elevada área superficial (por exemplo, $\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os polímeros da classe 1) pode favorecer a probabilidade de colisões entre o substrato e a espécie catalítica ativa, da mesma forma que ocorre em meio homogêneo.

Processos de heterogeneização de metaloporfirinas por sua imobilização em algum suporte (em sílica, por exemplo) levam a dispersão da espécie catalítica no suportes, o que pode dificultar o acesso dos substratos aos centros metálicos, necessitando muitas vezes condições diferenciadas para atingir o mesmo rendimento obtido em catálise homogênea, como por exemplo, um maior tempo de reação [15,16] e muitas vezes variação de temperatura.

Os maiores rendimentos obtidos para a maioria dos sólidos PIMs investigados nesse trabalho, como catalisadores para a oxidação do cicloocteno, se comparado com os resultados apresentados na catálise homogênea com as metaloporfirinas MnP1 e MnP3, podem estar relacionados a diferentes fatores não sendo de fácil explicação. Por exemplo, a heterogeneização das metaloporfirinas em estruturas poliméricas dos sólidos PIMs pode causar mudanças de simetria nas metaloporfirinas, que podem influenciar positivamente na formação e estabilização da espécie catalítica ativa ($\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$) e, conseqüentemente, levar a uma maior eficiência catalítica [57,141]. Além disso, a heterogeneização dos complexos na forma de rede polimérica pode impedir interações bimoleculares bem como minimizar fatores de insolubilidade, como já comentado, levando também a melhores resultados catalíticos.

Devido à facilidade de oxidação do cicloocteno, não foi possível verificar uma tendência quanto à eficiência catalítica melhor ou pior e as diferentes classes de PIMs investigadas e suas características particulares (classes representadas na Figura 2.17 por grupos de barras de diferentes cores). Por exemplo, os diferentes sólidos poliméricos estudados e suas estruturas diferenciadas, levaram a excelentes resultados catalíticos com o substrato cicloocteno e não foi possível verificar uma relação direta entre a eficiência catalítica e a área superficial ou estrutura desses materiais.

Materiais microporosos, tais como os PIMs, geralmente apresentam menor eficiência catalítica para o cicloocteno (volume de van der Waals = $128,29 \text{ \AA}^3$) se comparado a um substrato de menor volume, como por exemplo, o cicloexano (volume de van der Waals = $101,86 \text{ \AA}^3$) [142-144].

Zhang e colaboradores observaram que quando diferentes CMPs (*Covalent Metalloporphyrinic Polymers*) foram utilizados como catalisadores de oxidação de diferentes alcenos o rendimento de epóxido era variável. Os autores atribuíram essas diferenças de atividade catalítica como consequência de impedimentos estéricos que os sólidos poliméricos porosos exercem sobre substratos de diferentes volumes, os quais dificultam o acesso do alceno ao sítio catalítico ativo desses materiais [142]. Ou seja, o comportamento catalítico desses sólidos parece mostrar uma seletividade maior para a oxidação de substratos que melhor se ajustam aos seus sistemas de microporos (cicloocteno *versus* cicloexano).

O fato dos polímeros preparados nesse trabalho apresentarem elevados rendimentos de epóxido em apenas 1 hora de reação, sugere que a catálise empregando-se os PIMs possa estar ocorrendo preferencialmente na superfície desses materiais em detrimento do sistema de poros. Caso isso preferencialmente esteja ocorrendo, espera-se que o que irá de fato influenciar o resultado catalítico é a disponibilidade das metaloporfirinas na superfície destes materiais.

Porém, devido à facilidade de oxidação do cicloocteno, e aos excelentes resultados catalíticos obtidos nesse trabalho para todos os materiais investigados (Figura 2.17) não se sabe se o processo catalítico está ocorrendo dentro do sistema de canais e poros do material ou mesmo na superfície do polímero como um todo e como as variações de área superficial poderiam estar influenciando esse resultado [142-144].

O fato do polímero P1AMn ter sido metalado após sua síntese (metalação do P1A com acetato de manganês II), não levou a uma diferença significativa de rendimento se comparado com o seu polímero análogo P2A, o qual foi sintetizado empregando-se a porfirina já metalada (MnP1).

Os resultados catalíticos obtidos para os polímeros da classe 2 (P5A, P6A e P7A, barras verdes na Figura 2.17) foram surpreendentes e interessantes.

O primeiro fato interessante a ser destacado nos resultados catalíticos da classe 2 é que o polímero P5A (H₂P1+MnP3) apresentou atividade catalítica semelhante e até levemente superior se comparado ao resultado apresentado pelo polímero P6A (MnP1+H₂P3). Tal fato é interessante porque em solução a MnP1 apresenta melhor rendimento catalítico do que a MnP3, por motivos já relatados. Porém, quando inserida na estrutura polimérica do P5A, a MnP3 torna-se tão ativa quanto a MnP1, levando a rendimentos catalíticos muito semelhantes em catálise heterogênea. Tal observação pode estar associada à estabilidade da MnP3 na estrutura do polímero P5A como já relatado e a independência que a MnP3 provavelmente adquire ao estar polimerizada e ser utilizada como catalisador, de fatores de solubilidade quando investigada como catalisador em

solução. Esses mesmos argumentos podem justificar o resultado catalítico expressivo apresentado pelo polímero P9A, o qual apresentou um rendimento de epóxido de 76%.

Ferreira e colaboradores sintetizaram um sólido estruturado análogo a MOFs empregando uma porfirina com estrutura muito similar a MnP3 [15]. Os autores também verificaram maior porcentagem de rendimento para o sólido estruturado (60% de ciclooctenóxido) em relação à metaloporfirina em solução (54%), resultado esse que também foi atribuído a melhor estabilidade da MP na estrutura do sólido sintetizado [15].

Outro fato interessante com relação aos polímeros da classe 2 é que o polímero P7A, o qual é inteiramente formado por metaloporfirinas (MnP1 e MnP3), também apresentou valores de rendimento de epóxido semelhantes aos polímeros P5A e P6A, sugerindo que o aumento dos centros metálicos na estrutura polimérica não parece agir positivamente para causar um aumento significativo no rendimento catalítico. Essa observação corrobora a sugestão de que a catálise está ocorrendo preferencialmente na superfície do material. Sendo assim, mesmo aumentando os sítios catalíticos disponíveis, impedimentos estéricos podem levar a uma saturação de substrato e reagentes na superfície do material, não se observando aumento significativo na atividade catalítica.

O polímero P13A (classe 5) também apresentou um rendimento de epóxido considerável (79%), comprovando que a metaloporfirina (MnP4b, monômero A7) também mostrou-se ativa, mesmo em menor proporção na estrutura polimérica em relação a massa total do sólido preparado (como apresentado nas análises de ICP). Esse resultado mostra a disponibilidade dos centros ativos da metaloporfirina MnP4b frente ao substrato cicloocteno, mesmo estando mais dispersa na estrutura do sólido polimérico [15-18,136,140,141].

Apesar do bom rendimento, o polímero P13A apresentou lixívia durante as reações catalíticas (solução de reação tornou-se levemente amarela no final da catálise). A análise UV-VIS do sobrenadante da reação não apresentou a banda característica de metaloporfirina, sugerindo que a quantidade de metaloporfirina lixiviada do sólido P13A é desprezível e portanto indetectável pela técnica ou que a estrutura polimérica está sendo destruída durante os processos catalíticos e o que de fato torna a solução de reação amarelada não é a presença de MnP4b em solução mas sim partes da estrutura do polímero (monômeros A4 ou A7).

O polímero P4A foi utilizado com um controle, uma vez que esse é um PIM inteiramente formado por porfirinas base livre (H₂P1 e H₂P3). O baixo rendimento obtido empregando-se esse polímero (15,7%) quando comparado ao rendimento apresentado nas reações envolvendo o polímero obtido com as porfirinas metaladas (P7A, rendimento de 88,2%) ou qualquer outro polímero contendo metaloporfirina, confirma que a espécie catalítica da reação de oxidação envolve os centros metálicos das metaloporfirinas presentes nos PIMs.

Outra reação controle realizada (barra preta, Figura 2.17) utilizando-se o PhIO na presença de cicloocteno e na ausência de qualquer catalisador, levou a um baixo rendimento de epóxido (7%), corroborando a real necessidade de espécies catalíticas para a oxidação desse substrato nas condições experimentais investigadas.

Os polímeros da classe 2 (P5A, P6A e P7A) foram lavados, secos e reutilizados em um novo ciclo catalítico, conforme mostra a Figura 2.18. Os resultados catalíticos mostram que os três polímeros analisados mantiveram sua atividade catalítica por pelo menos dois ciclos catalíticos consecutivos para oxidação do cicloocteno de maneira semelhante, sugerindo a possibilidade de reuso desses materiais poliméricos e sua estabilidade frente as condições catalíticas adotadas.

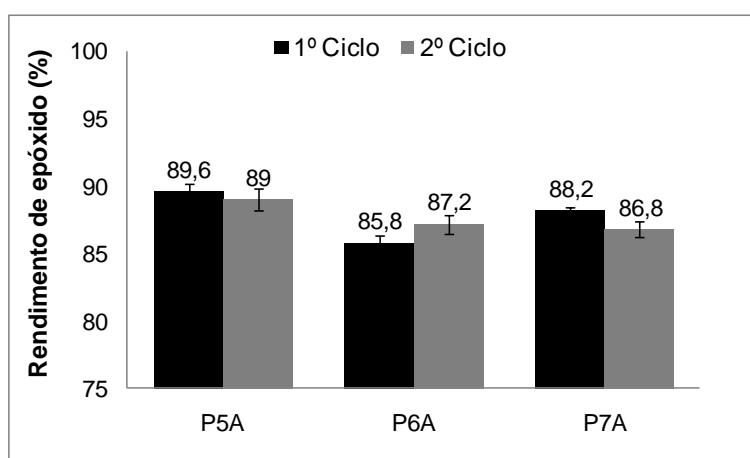


Figura 2.18. Resultados obtidos para os testes de reciclabilidade dos PIMs da classe 2 (P5A, P6A e P7A) na oxidação do cicloocteno, empregando-se PhIO como oxidante. O rendimento de epóxido foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão.

2.3.2.2 Oxidação do cicloexano

A natureza inerte das ligações saturadas C-H do cicloexano torna interessante o uso desse substrato na investigação da eficiência catalítica de novos catalisadores. Além disso, o seu uso permite também verificar se os catalisadores investigados apresentam alguma seletividade aos possíveis produtos de oxidação.

Na literatura é bem documentado que a utilização de metaloporfirinas em catálise homogênea na oxidação do cicloexano leva a formação majoritária dos produtos álcool e cetona, com maior seletividade para o álcool [15-18,136,137,141,145].

O mecanismo pelo qual ocorre a hidroxilação de alcanos (C-H) pela espécie catalítica ativa foi proposta por Groves e colaboradores e é conhecida como mecanismo de religação do oxigênio ou “*oxygen rebound*”, o qual está representado na Figura 2.19 [30,136,137,145,146].

Nesse mecanismo, a etapa inicial envolve a formação da espécie catalítica ativa representada por uma metaloporfirina de manganês de alta valência ($\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$) a partir da porfirina de manganês(III). Em seguida, a aproximação do substrato, leva a abstração do átomo de hidrogênio da ligação C-H pela espécie ativa formando um radical alquila e uma espécie hidroxometaloporfirina como espécie intermediária, os quais estão confinados em uma “gaiola de solvente”. A partir daí duas etapas podem ocorrer: i) a espécie hidroximetalo porfirina pode transferir a hidroxila para o radical alquila, levando a formação do álcool e regenerando o catalisador ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$) ou ii) o radical alquila pode escapar da gaiola e interagir com outra molécula da espécie ativa ($\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$) levando a formação de cetona. A formação de cetona pode estar associada ainda com a reoxidação de moléculas de álcool com o consumo de mais uma espécie catalítica ativa.

Resultados catalíticos indicam que espécies de Mn(II) também envolvem o mesmo mecanismo apresentado na Figura 2.19, uma vez que o ambiente oxidante da reação catalítica, aliado a geralmente baixa estabilidade de Mn(II)porfirinas, levam a sua oxidação a Mn(III)porfirinas [132,147].

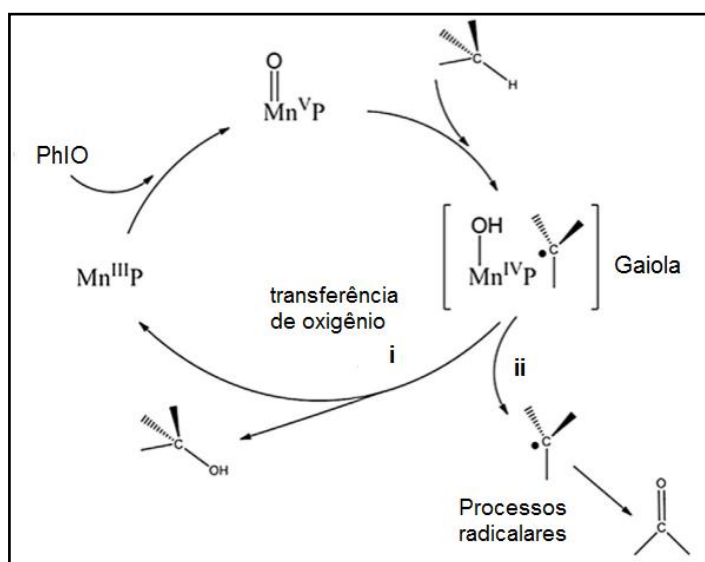


Figura 2.19. Representação esquemática de hidroxilação de alcanos na presença de uma espécie de metaloporfirina de alta valência (no caso uma manganês porfirina $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$) na presença de PhIO como doador de oxigênio (modificado da referência [136]).

Na Figura 2.20 estão apresentados os resultados obtidos para oxidação do cicloexano com os catalisadores MnP1, MnP3 (catálise homogênea) e para os sólidos PIMs

(catálise heterogênea): classe 1 (P1AMn, P2A, P3A), classe 2 (P4A, P5A, P6A e P7A), classe 3 (P8A e P9A) e classe 5 (P12A e P13A), na presença de PhIO como oxidante. Além da reação controle empregando-se PhIO (e ciclohexano) na ausência de catalisadores.

A reação controle empregando-se apenas PhIO (na ausência de catalisadores) não levou a nenhum rendimento (álcool ou cetona), mostrando a dificuldade de oxidação desse substrato se comparado ao cicloocteno. Nota-se ainda que o polímero utilizado como controle que não possui metaloporfirinas em sua estrutura e sim somente as porfirinas base livre, o P4A (H₂P1+H₂P3), apresentou apenas um valor de rendimento insignificante para cetona (2%).

Observando-se o gráfico da Figura 2.20 pode-se inferir que todos os catalisadores investigados, tanto em fase homogênea quanto heterogênea, apresentaram resultado catalítico (oxidação do ciclohexano ao álcool e a cetona) com pronunciada seletividade para o álcool, como relatado anteriormente.

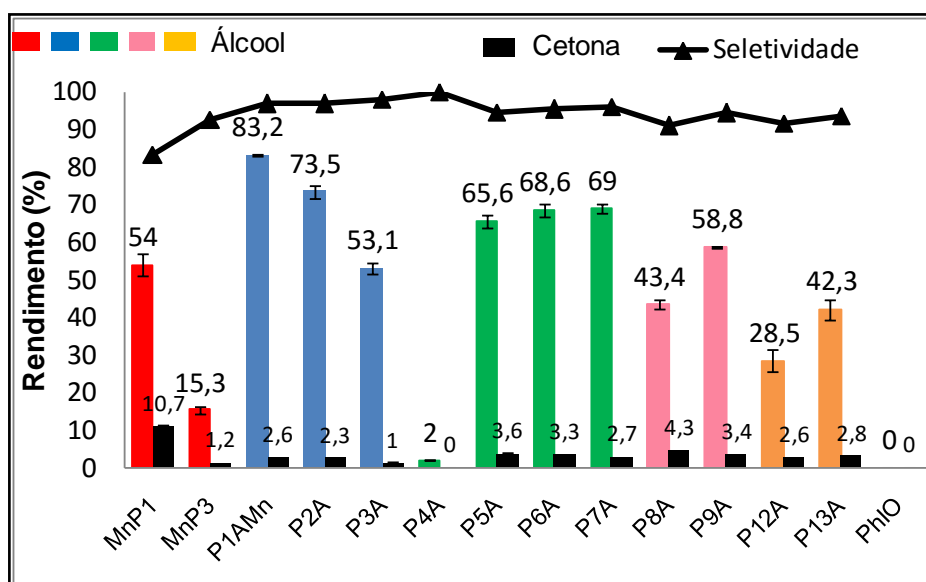


Figura 2.20. Resultados catalíticos obtidos para oxidação do ciclohexano por iodossilbenzeno, na presença dos catalisadores MnP1, MnP2 (catálise homogênea – barra vermelha) e para os sólidos PIMs (catálise heterogênea): classe 1 (barra azul), classe 2 (barra verde), classe 3 (barra rosa) e classe 5 (barra laranja). A porcentagem de seletividade para álcool está representada acima do gráfico (linha triangular preta). O rendimento de ciclohexanol e de ciclohexanona (eixo y) foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão. Os triângulos pretos representam os valores de % de seletividade da reação a produto álcool.

As manganês porfirinas (MnP1 e MnP3) foram utilizadas como catalisadores (catálise homogênea, barra vermelha) visto estarem contidas em uma ou mais estruturas poliméricas estudadas. Como esperado, a MnP1 (64,7% rendimento de álcool + cetona) apresentou alta seletividade para o álcool (triângulo preto, 83%). Enquanto, a MnP3 apresentou baixo rendimento de produtos (16,5% de álcool+cetona) e maior seletividade para o álcool (92,7%). Essa diferença de comportamento catalítico em meio homogêneo para esse substrato é semelhante ao observado para o substrato cicloocteno, sugerindo que a baixa solubilidade da MnP3 no meio de reação deve ser o principal fator contribuindo para o menor desempenho catalítico dessa metaloporfirina. A maior eficiência catalítica da MnP1 em relação a MnP3 também já era esperada, devido a maior estabilidade proporcionada pela estrutura da MnP1 em comparação a MnP3, como já discutido anteriormente. O resultado catalítico (rendimento e seletividade) obtido para a MnP3 está de acordo com resultado já apresentado na literatura para uma porfirina com estrutura semelhante [15]. Além disso, as condições de reação empregadas nesse trabalho levaram a melhores rendimentos catalíticos para a MnP1 em relação a alguns relatos da literatura [57,136].

Como esperado, os rendimentos de oxidação do cicloexano para as metaloporfirinas em solução (MnP1 e MnP3) foram inferiores aos obtidos na catálise do cicloocteno. Esse fato está relacionado a menor reatividade do substrato cicloexano frente ao substrato cicloocteno.

Os sólidos poliméricos, de maneira surpreendente apresentaram excelente atividade catalítica frente a esse substrato mais inerte. Esse fato é surpreendente visto que em geral metaloporfirinas quando imobilizadas em suportes inorgânicos apresentam para esse substrato atividade catalítica inferior ao resultado obtido em solução [15,16,18,136]. Além disso, os valores de rendimento, principalmente para o produto álcool são valores de fato muito expressivos se comparado a outros sistemas catalíticos envolvendo metaloporfirinas imobilizadas ou em solução [6,7,57,136,137]. Somado a isso, os sólidos poliméricos ainda são passíveis de reuso (como será discutido mais adiante) o que torna os resultados aqui obtidos muito interessantes.

Os polímeros da classe 1 e 2, assim como observado para o substrato cicloocteno, também apresentaram rendimentos similares ou superiores aos obtidos para a metaloporfirina MnP1 em solução, sugerindo também a maior estabilidade da espécie catalítica ativa ($Mn^V(O)P$) do sólido polimérico, devido às novas ligações formadas nesses materiais. Além disso, todos os polímeros também apresentaram maior seletividade para o álcool se comparados com a MnP1, atingindo valores superiores a 95% de seletividade para o álcool.

Com a utilização do cicloexano como substrato foi possível também observar uma tendência dos resultados catalíticos apresentados pelas diferentes classes de PIMs com

relação aos valores de área superficial. Por exemplo, a classe 1 (P1AMn, P2A e P3A, barra azul) apresentou maiores valores de área superficial (830, 960 e 1080 m² g⁻¹, respectivamente) e conseqüentemente os maiores rendimentos para álcool. Nesse caso, o polímero P3A foi uma exceção, pois apesar de possuir maior área superficial do que os polímeros P1AMn e P2A, apresentou um menor rendimento para álcool (53%). Este polímero também apresentou menor eficiência catalítica na oxidação do cicloocteno se comparado com os outros polímeros desta mesma classe (Figura 2.17), o que pode sugerir menor acessibilidade à MnP1 na estrutura do P3A, mesmo este apresentando elevado valor de área superficial (1080 m² g⁻¹). Esse resultado indica que o valor da área superficial desses materiais não é fator determinante para um bom rendimento catalítico. A falta de regularidade nas estruturas dos polímeros também pode dificultar o acesso de reagentes e substratos ao centro catalítico ativo da metaloporfirina.

Os polímeros da classe 2 (P5A, P6A e P7A, barra verde), semelhante ao comportamento observado quando usados frente ao substrato cicloocteno, apresentaram rendimentos catalíticos semelhantes entre si. Além de possuírem estruturas similares, esses polímeros também apresentam valores de área superficiais próximos (668, 646 e 772 m² g⁻¹, respectivamente). A somatória desses fatores deve contribuir para os resultados catalíticos parecidos.

Semelhantemente ao observado para a catálise de oxidação do cicloocteno, o sólido P7A, o qual é composto por duas metaloporfirinas (MnP1 e MnP3) não levou a melhores rendimentos catalíticos se comparados aos outros polímeros desta mesma classe (P5A e P6A). Essa observação também corrobora a justificativa de que a catálise possa estar ocorrendo preferencialmente na superfície do material, mesmo empregando-se um substrato de volume menor, se comparado ao cicloocteno.

Os polímeros da classe 3 (P8A e P9A, barra rosa), os quais possuem como centro catalítico apenas a metaloporfirina MnP3, apresentaram rendimentos inferiores ao polímero P5A (da classe 2) que é um sólido que também possui apenas a MnP3 como centro metálico. Esse fato pode ser associado com a menor área superficial do sólido P8A (441 m² g⁻¹), que deve contribuir com a redução do rendimento catalítico.

Por fim, os polímeros da classe 5 (P12A e P13A) apresentaram diferentes valores de rendimento catalítico entre si (barras laranjas, Figura 2.20). No entanto é interessante observar que esses rendimentos podem ser relacionados com as áreas superficiais desses sólidos: o sólido de menor área superficial (P12A, área de 543 m² g⁻¹) apresentou menor rendimento (rendimento de álcool de 28,5%) se comparado ao sólido P13A que possui maior área (732 m² g⁻¹, rendimento de álcool de 42,3%). Deve-se ressaltar ainda que os polímeros da classe 5 foram preparados empregando-se menores proporções de metaloporfirinas em relação aos outros monômeros utilizados (ver página 53, Tabela 2.1),

ou seja, nessa classe de polímeros (classe 5), as metaloporfirinas MnP1 ou MnP4b encontram-se dispersas nas estruturas dos sólidos poliméricos, tal como ocorre em processos de imobilização de metaloporfirinas [15-18,140]. Assim, apesar do polímero P13A apresentar valor de área superficial próxima aos valores obtidos para os polímeros da classe 2 ($\sim 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), este apresentou menor rendimento, sugerindo a menor acessibilidade aos centros metálicos das porfirinas na estrutura do P13A.

Apesar da excelente atividade catalítica dos sólidos PIMs preparados, estudos cinéticos e a utilização de substratos com diferentes padrões de impedimentos estéricos podem contribuir para um melhor entendimento da influência dos poros, da área superficial e da estrutura desses novos materiais. Esses estudos serão efetuados futuramente.

O polímero P3A (classe 1) e os polímeros da classe 2 (P5A, P6A e P7A) foram selecionados para estudos de reciclabilidade dentre os sólidos preparados. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2.21.

Após serem submetidos ao primeiro ciclo catalítico os sólidos foram recuperados, lavados exaustivamente com água, acetonitrila, diclorometano e metanol e secos em estufa à vácuo ($130 \text{ }^\circ\text{C}$) por aproximadamente 24 horas. Ao lavar os polímeros com metanol, observou-se cor nas soluções de lavagem de todos, cor essa característica de metaloporfirina. Todos os solventes de lavagem foram analisados quantitativamente por espectroscopia de UV-VIS e, por meio da Lei de Lambert-Beer e conhecimento do valor de absorvidade molar das manganês porfirinas em solução, determinou-se a porcentagem de perda mássica de MnP, considerando-se a quantidade de partida de manganês nos sólidos, por meio da análise de ICP. Constatou-se perda mássica inferior a 0,1% para todos os polímeros analisados. O solvente responsável pela pequena extração de manganês porfirina nos processos de lavagem é basicamente o metanol (nenhuma cor é observada na lavagem com os outros solventes).

Sendo assim, diante da baixa perda mássica de MnP dos polímeros durante o processo de recuperação para posterior reuso (lavagem principalmente com o metanol) podemos concluir que a cor observada pode estar associada à pequena degradação dos polímeros durante as reações catalíticas o que levaria a essa perda mássica de complexo.

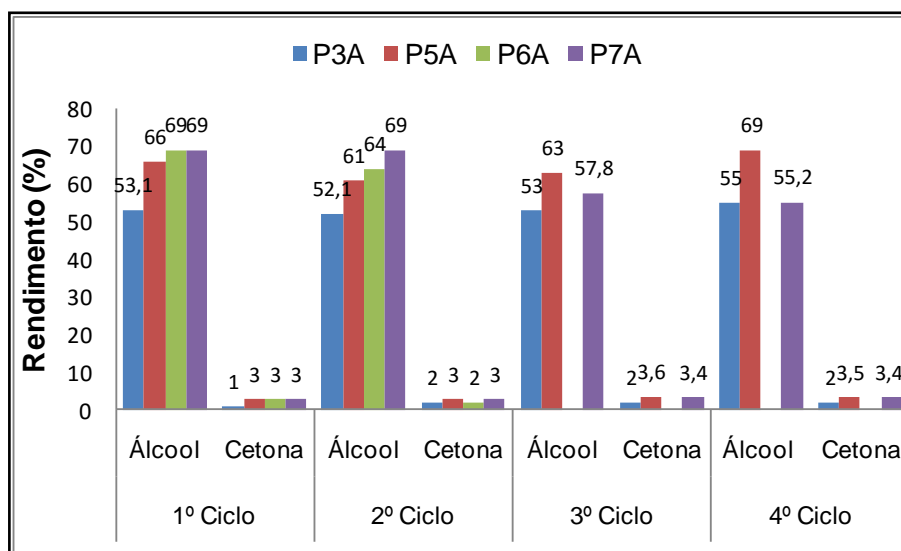


Figura 2.21. Resultados obtidos no estudo de reciclabilidade dos sólidos PIMs P3A (classe 1) e P5A, P6A e P7A (classe 2) na oxidação do cicloexano, empregando-se PhIO como oxidante. O rendimento de cicloexanol e cicloexanona foi calculado com base na quantidade de PhIO utilizada. Condições de reação: proporção em quantidade de matéria de 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato), temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão.

De um modo geral, todos os polímeros investigados mantiveram-se ativos por pelo menos quatro ciclos catalíticos, conforme mostra a Figura 2.21 (o polímero P6A foi analisado em apenas dois ciclos). Além disso, todos os polímeros mantiveram a seletividade para álcool. Esse fato sugere que as perdas mássicas observadas nos processos de lavagem para recuperação e reuso não alteraram severamente a estrutura do sólido catalítico.

O sólido P5A apresentou leve aumento de atividade catalítica do terceiro para o quarto ciclo, porém para esse polímero não foi observado qualquer lixívia de metaloporfirina durante as reações catalíticas. No entanto, para o sólido P7A observou-se uma pequena e contínua redução da atividade catalítica, sugerindo que esse sólido sofre desativação de centros catalíticos deste polímero seja por degradação do sólido seja por saturação dos centros metálicos.

No polímero P3A foi constatada pequena lixívia de metaloporfirina durante as reações catalíticas. O teste de Sheldon [113] foi realizado nas reações catalíticas empregando esse sólido para se verificar o real caráter heterogêneo desse polímero. Nesse teste o sobrenadante das reações catalíticas em fase heterogênea é investigado no sentido de quantificar se as espécies solúveis atuam também como catalisadores na reação. Nesse teste observou-se que o sobrenadante da reação não apresenta atividade catalítica. Sendo

assim foi possível confirmar o real caráter heterogêneo dos processos envolvidos com este catalisador.

2.3.2.3 Investigação preliminar da atividade catalítica do polímero P3A na oxidação do cicloocteno na presença de peróxido de hidrogênio como oxidante

Devido a questões de quantidade de sólido, o polímero P3A foi selecionado para estudos iniciais na presença de peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio na catálise de oxidação do cicloocteno.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) vem sendo bastante utilizado em processos catalíticos visando um sistema ambientalmente mais favorável. Além de gerar apenas água como sub produto, o peróxido de hidrogênio é um oxidante de baixo custo e potencialmente viável para uso em larga escala de produção [148,149].

Em sistemas catalíticos homogêneos empregando-se metaloporfirinas na oxidação de alcenos e alcanos, o emprego desse oxidante resultou em reações catalíticas eficientes e seletivas na presença de co-catalisadores [149-153]. Para isto, diferentes co-catalisadores têm sido empregados, principalmente bases nitrogenadas, tais como imidazol e piridina.

O papel de co-catalisadores está associado a formação da espécie catalítica ativa durante os processos catalíticos que utilizam o H_2O_2 como oxidante. A ligação O-O do H_2O_2 possui duas formas de clivagem, a homolítica e a heterolítica, como mostra a Figura 2.22 [153-155].

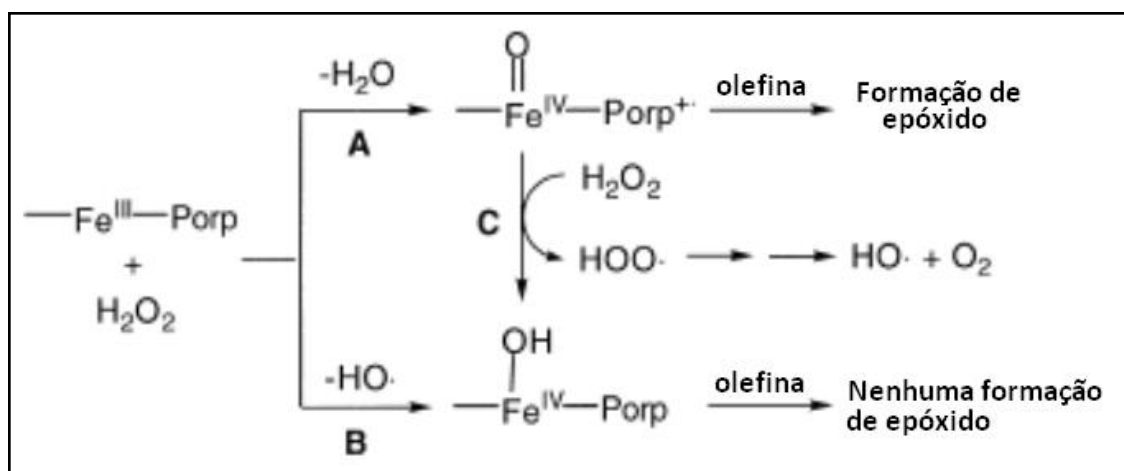


Figura 2.22. Representação esquemática da possível clivagem heterolítica (A) e homolítica (B) da ligação O-O do peróxido de hidrogênio empregado na reação catalítica de oxidação de olefinas na presença de uma ferroporfirina. O caminho C representa reações competitivas que contribuem para a inativação da espécie catalítica. Adaptado da referência [154].

A clivagem homolítica dessa ligação forma radicais ativos, que livres em solução podem levar a formação de produtos indesejados modificando a seletividade da reação. Além disso, esse modo de clivagem também pode dificultar a obtenção da espécie catalítica ativa, alterando também os rendimentos catalíticos e a seletividade da reação [153-155].

A clivagem heterolítica, por outro lado, é responsável pela formação da espécie catalítica ativa, caracterizada pela ligação metal-oxo, que transfere o oxigênio para o substrato (Figura 2.22) [154].

Assim, tem-se verificado que os co-catalisadores favorecem a clivagem heterolítica do peróxido levando a espécie catalítica ativa sendo então amplamente utilizados em reações de oxidação com metaloporfirinas, principalmente de manganês [152,153,155]. Além disso, tem sido observado por Nam e colaboradores que o emprego de co-catalisadores também podem inibir a posterior reação da espécie catalítica ativa com uma nova molécula de peróxido (rota C, Figura 2.22) caminho esse que pode contribuir para a desativação da espécie catalítica e em última instancia diminuir o rendimento da reação [154].

A Figura 2.23 mostra um esquema de proposta do mecanismo da reação de oxidação de um substrato qualquer (R-H) na presença de uma manganês(III)porfirina empregando-se H_2O_2 na presença de um co-catalisador, representado pela letra L. Na proposta esse co-catalisador age principalmente como um retirador de prótons do peróxido de hidrogênio, facilitando a clivagem heterolítica da ligação O-O do peróxido. Além disso, também age como um ligante axial ao metal, favorecendo e estabilizando o intermediário de alta valência $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$ (espécie catalítica ativa) responsável pela transferência do oxigênio ao substrato [152,155].

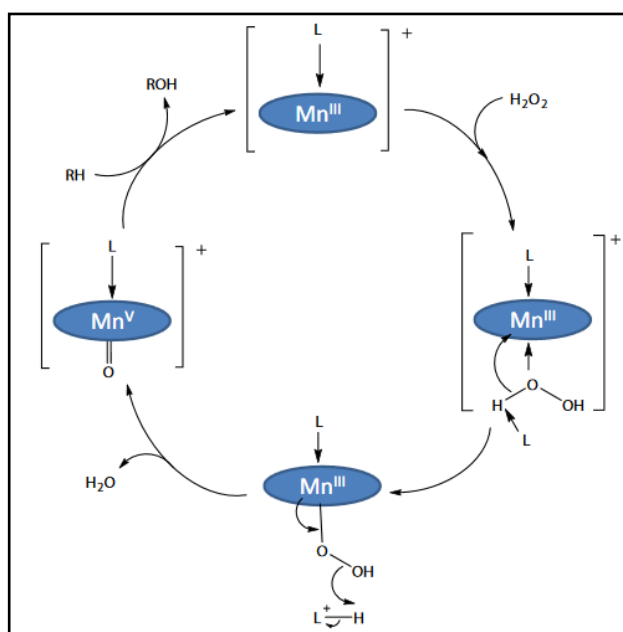


Figura 2.23. Proposta do mecanismo da reação de oxidação na presença de H_2O_2 e um co-catalisador (representado por L) [152,153].

Apesar de estudos mostrarem que metaloporfirinas, principalmente de manganês, apresentem bons rendimentos catalíticos em meio homogêneo e na presença dos co-catalisadores, poucos trabalhos tem relatado o uso de peróxido de hidrogênio em catálise heterogênea com metaloporfirinas [156-158]. Assim, no presente trabalho, foram iniciados alguns estudos sobre a potencialidade do sólido P3A como catalisador de oxidação na presença de peróxido de hidrogênio.

Os resultados envolvendo o uso de peróxido de hidrogênio estão apresentados na Figura 2.24.

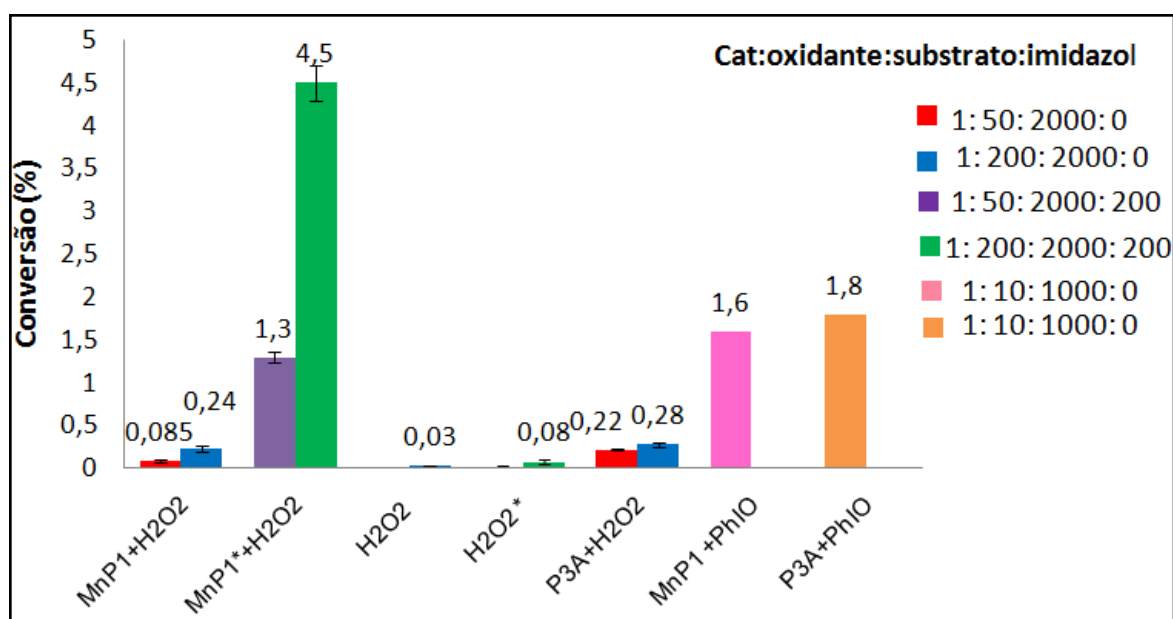


Figura 2.24. Resultados obtidos para oxidação do cicloocteno por H₂O₂ na ausência ou presença de co-catalisador imidazol, utilizando como catalisadores a metaloporfirina MnP1 (catálise homogênea) ou o sólido P3A (catálise heterogênea). Reações controle foram realizadas com H₂O₂ e substrato na ausência de catalisadores. A porcentagem de conversão da olefina ao epóxido foi calculada com base na quantidade de cicloocteno utilizada. Condições de reação: a) proporção em quantidade de matéria de catalisador:H₂O₂:substrato de 1:50:2000 (barra vermelha) ou 1:200:2000 (barras azul); b) proporção em quantidade de matéria de catalisador:H₂O₂:substrato:imidazol de 1:50:2000:2000 (barra roxa) e 1:200:2000:200 (barra verde); temperatura ambiente, 1 h de reação, agitação magnética, solvente ACN:DCM (1:1). (MnP1+PhIO) e (P3A+PhIO) = iodosilbenzeno empregado como doador de oxigênio (ver Figura 2.17), proporção em quantidade de matéria de catalisador:PhIO:substrato de 1:10:1000 (barra rosa e laranja respectivamente). Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. O erro das medidas foi realizado pelo cálculo do desvio padrão.

Neste estudo foi adotado duas proporções diferentes de peróxido de hidrogênio além de duas estratégias diferentes de sua adição ao meio catalítico. Essas estratégias se resumem a: i) uma única adição de peróxido de hidrogênio (resultados representados pelas barras vermelha e roxa, Figura 2.24), que corresponde a uma proporção molar de catalisador:oxidante igual a 1:50 e ii) a quantidade total de peróxido de hidrogênio correspondente à proporção molar total de 1:200 de catalisador:oxidante (barras azul e verde, Figura 2.24) que foi fracionada em 4 partes e foram adicionadas sucessivamente a cada 15 minutos de reação.

A estratégia das adições sucessivas (e fracionadas) de peróxido foi escolhida com a intenção de minimizar a possível atividade catalase das metaloporfirinas (em meio homogêneo ou heterogêneo), que promove o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio (levando a H_2O e ao O_2), podendo causar uma redução no rendimento catalítico por falta de quantidade suficiente de doador de oxigênio para a formação da espécie catalítica ativa [152].

Na Figura 2.24 estão apresentados também os resultados obtidos na oxidação catalítica do cicloocteno por H_2O_2 na presença de imidazol como co-catalisador (barras roxa e verde além de um asterisco*); com o catalisador MnP1 (catálise homogênea). Testes catalíticos utilizando o sólido P3A (catálise heterogênea) na presença de imidazol foram realizados também, porém os resultados foram semelhantes aos apresentados na ausência do co-catalisador, portanto esses resultados não foram adicionados a Figura 2.24. Além disso, a figura mostra os resultados obtidos com as reações controle (H_2O_2 e substrato na ausência de catalisadores, mas na presença e ausência de imidazol).

A fim de se comparar os resultados catalíticos obtidos com o uso de peróxido de hidrogênio e de iodosilbenzeno já discutidos, o resultado catalítico de porcentagem de rendimento de epóxido produzido na reação catalítica empregando-se o sistema MnP1+cicloocteno+PhIO (Figura 2.17, barra vermelha, 86,1%, base de cálculo o PhIO usado) foi re-calculado em valores de porcentagem de conversão (Figura 2.24, barra rosa, base de cálculo o cicloocteno usado), além do resultado de rendimento de epóxido produzido na reação catalítica empregando o sistema P3A+cicloocteno+PhIO (Figura 2.17, barra azul 80%) cujo valor de porcentagem de conversão está apresentado na Figura 2.24 com barra laranja.

A partir dos resultados apresentados na Figura 2.24, pode-se verificar que as adições sucessivas de peróxido de hidrogênio além do emprego de uma maior proporção em quantidade de matéria catalisador:oxidante (1:200) (barras azul e verde), se comparado a uma única adição desse reagente no início da reação (1:50) (barras vermelha e roxa), levaram a melhores resultados catalíticos em todos os casos, seja na catálise homogênea seja na heterogênea. Essa melhora no desempenho catalítico deve estar relacionada a

maior oferta de peróxido de hidrogênio no meio de reação para a formação da espécie catalítica ativa, quando esse é adicionado em pequenas porções (4 vezes) e também em maior quantidade 1:200 em relação 1:50. Esses resultados sugerem que tal estratégia de adição do peróxido de hidrogênio na reação foi eficiente para minimizar os efeitos conhecidos de desproporcionamento desse composto (*Catalase like*).

O sucesso dessa estratégia é mais evidente empregando a MnP1, na catálise homogênea como é esperado. Quando se compara o uso da proporção 1:50 (barra vermelha) e 1:200 (barra azul) existe um aumento de 2,8 vezes no valor de conversão da olefina ao epóxido (0,24%/0,085%) quando MnP1 é o catalisador, enquanto que para o catalisador P3A esse aumento é de apenas 1,27 (0,28%/0,24%).

No entanto, usando o sólido P3A os resultados de conversão foram semelhantes ou superiores aos resultados da catálise homogênea independente da proporção catalisador/oxidante utilizada e na ausência de imidazol. Esse resultado sugere que no sólido P3A a espécie catalítica ativa está estabilizada e o centro metálico de fácil acesso aos reagentes. A elevada área superficial desse sólido também pode desempenhar papel importante nesse resultado, no entanto esse fator é de difícil avaliação.

Além disso, pode-se observar também o expressivo papel do co-catalisador imidazol para a atividade catalítica da MnP1 (barras roxa e verde), corroborando relatos da literatura [148-152]. Em qualquer uma das proporções de MnP1/H₂O₂ investigadas (1:50 ou 1:200) quando foi utilizado o co-catalisador imidazol a conversão ao epóxido aumenta cerca de 15 a 18 vezes (1:50 - 0,085% em comparação com 1,3% e 1:200 - 0,24% em comparação com 4,5%).

Como já dito, testes catalíticos empregando-se o catalisador P3A na presença de imidazol foi realizado também, porém não se observou mudanças significativas de conversão se comparado com as taxas de conversão apresentadas na ausência de imidazol. Isto sugere que a estrutura polimérica do sólido P3A pode estar impedindo a ligação axial do imidazol ao centro de manganês(III), evitando assim qualquer efeito co-catalítico positivo que esse reagente pudesse criar, não se observando assim alterações na porcentagem de conversão.

Tal relato ainda precisa ser melhor investigado, analisado-se também o uso de outros co-catalisadores (acetato de amônio ou piridina, por exemplo). Porém, a observação de ausência de efeito co-catalítico corrobora as observações anteriormente feitas de que a catálise possa estar ocorrendo preferencialmente na superfície do sólido e não internamente a canais e poros; uma vez que a coordenação axial do peróxido de hidrogênio ao manganês(III) na estrutura polimérica pode também causar impedimentos estéricos que levem a saturação na superfície do material, impedindo a coordenação do imidazol na sexta posição.

Apesar da menor porcentagens de conversão obtida para o sólido P3A e peróxido de hidrogênio frente aos resultados obtidos com o sistema P3A+PhIO, o fato da eficiência catalítica de tal polímero ser parecida com a da MnP1 (catálise homogênea) na ausência de imidazol, somada a possibilidade de reuso desse sólido em muitos ciclos catalíticos (estudo ainda não realizado) motiva a preparação e investigação dos novos PIMs em estudos catalíticos na presença de H₂O₂.

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Nessa etapa do trabalho (capítulo 2), porfirinas e metaloporfirinas foram empregadas em reações de substituição nucleofílica aromática, para a obtenção de treze novos polímeros de intrínseca microporosidade (PIMs), os quais foram divididos em cinco classes conforme a presença de diferentes centros metálicos: classe 1 (P1A, P1AMn, P2A, P3A), classe 2 (P4A, P5A, P6A, P7A), classe 3 (P8A, P9A), classe 4 (P10A, P11A) e classe 5 (P12A, P13A).

Os polímeros foram sintetizados com altos rendimentos (96-86%) e foram caracterizados por diferentes técnicas. O caráter microporoso dos sólidos preparados foi comprovado por meio de medidas de adsorção de nitrogênio (método BET), os quais apresentaram elevados valores de área superficial (300-1270 m² g⁻¹).

A análise de TGA dos sólidos mostrou que suas estruturas poliméricas rígidas são termicamente estáveis, resistindo à elevada temperatura, apresentando decomposição térmica, com perda de matéria orgânica, por volta de 300 °C a 400 °C.

Os resultados da análise química elementar de CHN (ou CHNF) apresentaram-se condizentes com as estruturas das unidades de repetição propostas, exceto para os valores de carbono, que ficaram muito abaixo do valor esperado para quase todos os polímeros. Porém, como explicado nesse trabalho, esse fenômeno pode estar associado a processos de carbonização das amostras, o que corrobora as análises de TGA, onde se observou uma perda de massa total das estruturas poliméricas de apenas 40-75%.

A quantidade de manganês nos polímeros foi medida por meio de análises de ICP-OES. Todos os valores encontrados ficaram um pouco abaixo dos valores calculados baseados na unidade de repetição dos polímeros, exceto para os polímeros P1AMn e P10AMn. Para esses polímeros a maior quantidade de manganês encontrada está associada ao modo de síntese (metalação após síntese dos respectivos polímeros P1A e P10A), assim, íons de manganês podem permanecer aprisionados nas cavidades poliméricas mesmo após exaustiva lavagem com solventes. Por meio da análise de FTIR dos polímeros, foi possível observar as bandas referentes às porfirinas, além das bandas provenientes da nova ligação formada entre os monômeros (dibenzodioxano).

Apesar da técnica de EPR ter mostrado a presença de espécies de manganês(II) para todos os materiais poliméricos preparados, as técnicas de XPS e UV-VIS mostraram a presença de metaloporfirinas de manganês(III) nas estruturas dos PIMs.

Análises de UV-VIS mostraram pequenos deslocamentos batocrômico da banda Soret das metaloporfirinas na estrutura de alguns polímeros com relação às bandas Soret das metaloporfirinas utilizadas. Esse fato pode ter sido originado por pequenas distorções dos anéis macrociclos da porfirina no ambiente proporcionado pelas estruturas poliméricas, ou pode ser apenas uma característica do novo material polimérico sintetizado.

A análise de RMN de ^{13}C do polímero P4A mostrou os sinais de carbonos na região aromática. Porém, devido ao alargamento destes sinais, o que é comum para polímeros em rede, não foi possível obter muitas informações com o uso desta técnica.

Os novos PIMs preparados foram investigados na catálise de oxidação do cicloocteno e do cicloexano, utilizando-se iodossilbenzeno como doador de oxigênio.

Todos os polímeros apresentaram excelente atividade catalítica sobre condições brandas de reação para ambos os substratos. Além disso, os polímeros da classe 1 e 2 apresentaram resultados catalíticos semelhantes ou superiores ao observado para a metaloporfirina MnP1 em solução, a qual é uma porfirina com reconhecida atividade em catálise homogênea. Esse fato pode estar associado ao modo com que as metaloporfirinas encontram-se nas estruturas poliméricas (o que foi observado em alguns espectros de UV-VIS), o que pode levar a uma maior estabilização da espécie catalítica ativa ($\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})\text{P}$) e conseqüentemente maior eficiência catalítica.

Para o cicloocteno, o qual é um substrato de fácil oxidação, não foi possível fazer uma correlação direta e consistente da atividade catalítica dos polímeros com os valores de área superficial. De um modo geral, todos os polímeros apresentaram-se excelentes candidatos para oxidação deste substrato, com pequenas diferenças nos valores de rendimentos, os quais podem estar associados à disponibilidade dos centros metálicos da estrutura polimérica formada.

Na oxidação do cicloexano todos os polímeros apresentaram elevados valores de rendimento de produtos de oxidação (álcool e cetona) com pronunciada seletividade para álcool. Esses valores foram em alguns casos superiores aos sistemas catalíticos homogêneos correlatos. Para esse substrato, devido a sua inércia em sofrer oxidação, foi possível também observar uma co-relação entre os rendimentos obtidos para álcool e os valores de área superficial dos polímeros. Os polímeros com maiores valores de área superficial em geral apresentaram os melhores resultados catalíticos, com algumas exceções.

Os excelentes rendimentos obtidos em um pequeno tempo de reação (1 hora) para ambos os substratos (cicloocteno e cicloexano), além de outras observações detalhadas no

texto, sugerem que a catálise esteja ocorrendo preferencialmente na superfície dos materiais.

Os sólidos P3A, P5A e P7A foram selecionados para testes de reciclabilidade na presença do substrato mais inerte (cicloexano) e, de modo geral, mantiveram a atividade catalítica por pelo menos quatro ciclos catalíticos, mantendo também a elevada seletividade para álcool.

Estudos iniciais empregando-se o polímero P3A na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como doador de oxigênio sugerem que esse e os novos PIMs preparados e relatados nesse trabalho podem apresentar atividade catalítica, proporcionando assim uma tecnologia mais limpa aos processos catalíticos com o emprego desse agente oxidante. Porém, estudos para o aprimoramento da atividade catalítica destes materiais na presença de peróxido de hidrogênio ainda devem ser conduzidos.

CAPÍTULO 3. ESTUDO PRELIMINAR DA SÍNTESE DE SÓLIDOS POLIMÉRICOS EMPREGANDO A PORFIRINA (P) E A METALOPORFIRINA (MP) E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FRENTE AO CICLOOCTENO

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (a) Síntese e caracterização de sólidos poliméricos obtidos por meio da reação da porfirina (P) ou da metaloporfirina (MP) com o monômero MDI, os quais foram designados SP e SMP, respectivamente (Figura 3.1).
- (b) Utilização dos sólidos SP e SMP em estudos catalíticos em fase heterogênea na oxidação do cicloocteno.

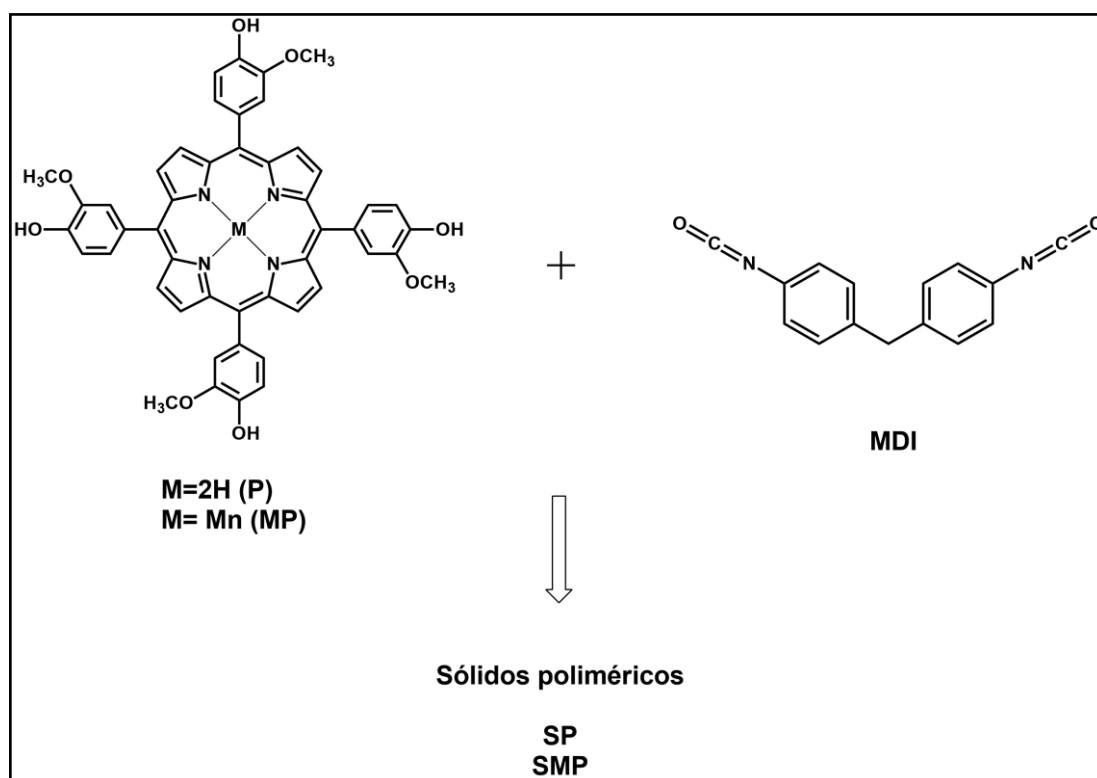


Figura 3.1. Representação esquemática dos sólidos obtidos nesse capítulo 3 (SP e SMP) empregando-se a porfirina base livre (P) ou a metaloporfirina de manganês (MP) em reação com o MDI.

3.2 PROCESSOS EXPERIMENTAIS

A porfirina simétrica P, e seu análogo metalado com Mn(III) (MP), foram sintetizadas e caracterizadas previamente [15,43], por isso o modo de preparação destes compostos não serão discutidos neste trabalho. As tentativas de síntese dos sólidos SP e SMP foram realizadas por meio de metodologias utilizadas na síntese de poliuretanos [159,160], com algumas modificações. Os sólidos obtidos foram caracterizados por UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral, FTIR, EPR e TGA.

3.2.1 Síntese e caracterização de sólidos poliméricos por meio da reação das porfirinas P ou MP com o MDI.

A porfirina P ou a metaloporfirina MP (cujas estruturas estão apresentadas na Figura 3.1) foi solubilizada em DMF destilado e a solução foi transferida para um balão (3 bocas, 125 mL), o qual foi acoplado a um sistema de refluxo, sob agitação magnética e atmosfera de argônio. O MDI também foi solubilizado em DMF e transferido para o mesmo balão. A temperatura do sistema foi ajustada para 80 °C e quando a reação atingiu essa temperatura adicionou-se três gotas do catalisador octanoato de estanho II. O sistema foi mantido sob aquecimento (80 °C) e agitação magnética constante por 2 h. Após esse período, o aquecimento foi desligado e observou-se a presença de uma suspensão turva.

A Tabela 3.1 mostra as condições de reação para a síntese dos sólidos empregando-se a metaloporfirina MP ou a porfirina P. Algumas tentativas de síntese foram realizadas empregando-se a MP com pequenas diferenças no procedimento, obtendo-se os sólidos denominados SMP1, SMP2 e SMP3.

Tabela 3.1. Condições de reação para obtenção de sólidos poliméricos contendo as porfirinas MP ou P.

Metaloporfirina (MP) ou Porfirina (P)	Sólido	Proporção (MP ou P):MDI	DMF^a (/mL)	Adição de metanol^b (/mL)
MP	SMP1	1:40	20,0	50,0 ^c
MP	SMP2	1:40	20,0	50,0
MP	SMP3	1:130	20,0	50,0
P	SP	1:40	20,0	50,0

^aVolume final de DMF utilizado na reação de polimerização, ^bAdição e lavagem em metanol.

^cNesse caso, ao invés de metanol, foi feita adição e lavagem em acetona.

Ao final da reação, todos os sólidos obtidos foram centrifugados e lavados exaustivamente com acetona (SMP1) ou metanol (SMP2, SMP3, SP) até a solução de lavagem apresentar-se transparente e incolor. O solvente de lavagem foi transferido para um balão volumétrico, completando-se o volume com acetona ou metanol. Essa solução foi analisada por espectroscopia de UV-VIS para o cálculo do *loading* (quantidade de porfirina por grama de sólido obtido). Os sólidos sintetizados foram secos em estufa (100 °C).

3.2.2 Reação de oxidação do cicloocteno

Um estudo preliminar da atividade catalítica dos sólidos SMPx (x= 1 a 3) foi realizado. A atividade catalítica em reação heterogênea foi investigada na oxidação do cicloocteno. Foi utilizado como condição a proporção em quantidade de matéria de catalisador:oxidante:substrato de 1:10:1000 ou 1:50:1000.

A metodologia utilizada foi similar à descrita no capítulo 2 (item 2.2.2). Os produtos da reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa e para a sua quantificação foi utilizado o método de padronização interna utilizando o *n*-octanol (10^{-2} mol L⁻¹ em ACN) como padrão interno. Reações controle também foram efetuadas utilizando-se o sólido SP ou apenas PhIO. Todas as reações foram realizadas pelo menos em duplicata.

O sólido SMP1 foi utilizado em dois ciclos catalíticos. A reciclagem do sólido SMP1 foi realizada por meio de sucessivas lavagens, primeiramente com água, para extrair o inibidor e em seguida com metanol para solubilizar o excesso de PhIO que poderia estar presente, além de sucessivas lavagens com a mistura de solventes (1ACN:1DCM). Os extratos de lavagem foram transferidos para um balão volumétrico de 2,0 mL. Os extratos resultantes da lavagem do sólido SMP1 foram analisados por meio da espectroscopia de UV-VIS, verificando-se a porcentagem de MP lixiviada após o uso do catalisador.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Poliuretano (PU) é uma versátil classe de polímeros os quais são empregados na fabricação de uma ampla diversidade de materiais [161,162].

Os PU são produzidos por reações de poliadição, geralmente entre um isocianato (di ou polifuncional) com um diol ou polioli (podendo ser uma diamina ou poliamina), como representado na Figura 3.2 [161,163,164].

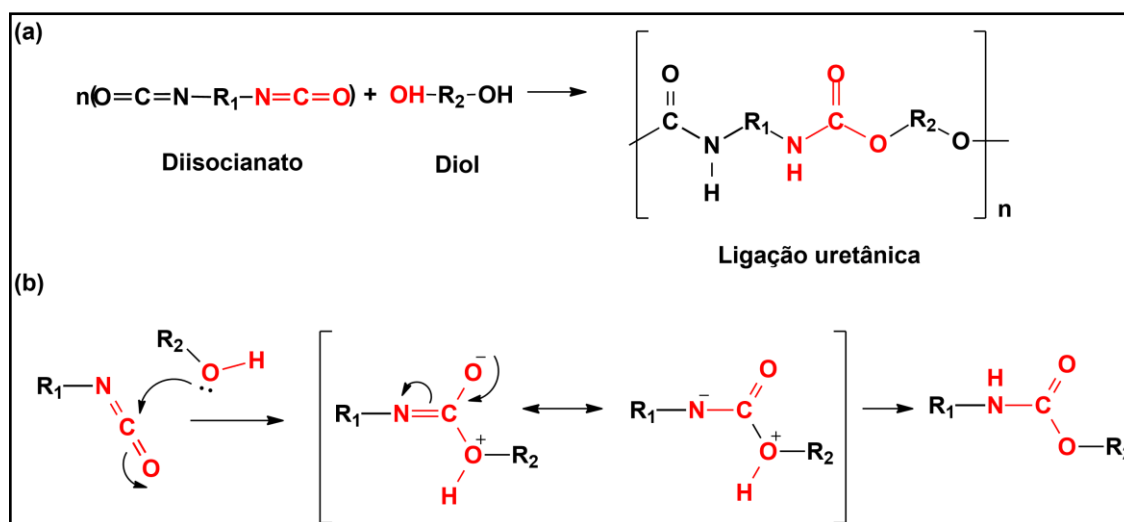


Figura 3.2. Formação de um PU genérico a partir da reação entre um diisocianato e um diol **(a)** e mecanismo geral da reação isocianato/álcool **(b)** [163].

Uma grande diversidade de dióis (ou polióis) pode ser empregada na síntese dos PU [159-164]. Partindo-se desse conhecimento e na tentativa de se obter sólidos poliméricos para aplicação em catálise heterogênea, pensou-se na possibilidade de utilizar porfirinas contendo grupos hidroxila em sua estrutura como polióis.

Dessa forma, nesta parte do trabalho foram iniciados estudos preliminares na síntese de sólidos poliméricos empregando-se a porfirina (P) ou metaloporfirina (MP), as quais possuem quatro grupos hidroxila em sua estrutura, em reação com o diisocianato MDI, cuja reação está representada na Figura 3.3. Os sólidos obtidos neste estudo foram designados SP ou SMP, os quais foram caracterizados por espectroscopia de UV-VIS (em óleo mineral), FTIR, EPR e TGA.

Deve-se ressaltar aqui, que tal reação, empregando-se porfirinas como monômeros, não tem sido descrita na literatura. Além disso, esse estudo apresenta apenas resultados preliminares na síntese, caracterização e investigação catalítica dos sólidos SP e SMP.

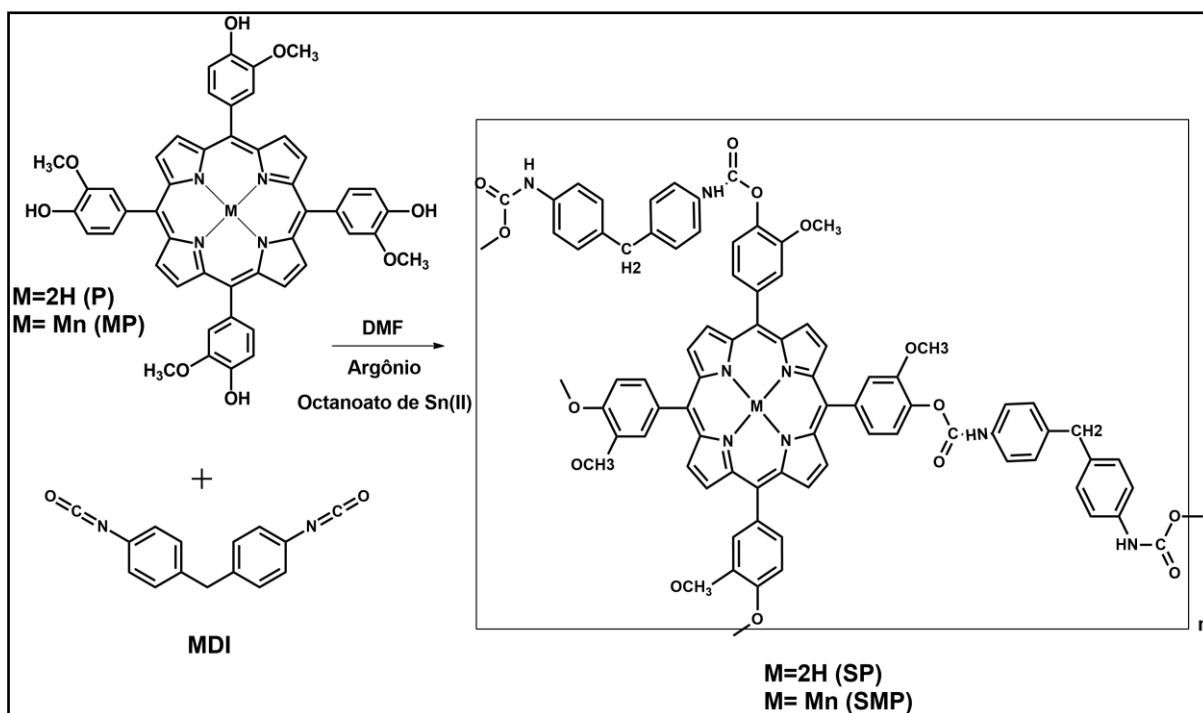


Figura 3.3. Representação esquemática da reação utilizada para síntese dos sólidos obtidos nesse capítulo 3 (SP e SMP) empregando-se a porfirina base livre (P) ou a metaloporfirina de manganês (MP) em reação com o MDI.

3.3.1 Síntese e caracterização de sólidos poliméricos por meio da reação das porfirinas P e MP com o MDI

A Tabela 3.2 mostra as proporções de MP ou P e MDI utilizadas na síntese dos sólidos, a quantidade de sólido obtido e a quantidade de MP ou P por grama do sólido final obtido (*loading*).

Nas reações de síntese empregou-se um excesso de MDI na tentativa de forçar a sua reação com as porfirinas empregadas. Os grupos NCO dos isocianatos reagem com velocidade diferente com compostos hidroxilados. A reatividade diminui de hidroxilas primárias a terciárias e a aromáticas [164]. O catalisador octanoato de estanho(II) $[Sn(C_8H_{15}O_2)_2]$ foi adicionado na tentativa de aumentar a reatividade porfirina/MDI. Tal catalisador é bastante empregado na síntese de diferentes poliuretanos e o mecanismo de ativação da reação de formação do PU envolve a coordenação do catalisador ao oxigênio (ou nitrogênio) do isocianato para formação de um complexo, como apresentado na Figura 3.4 [163,164].

Tabela 3.2. Condições para a reação entre a metaloporfirina MP ou a porfirina P e o diisocianato MDI, massa de sólido obtido e *loading* (quantidade de matéria de P ou MP por massa (g) do polímero obtido).

Metaloporfirina (MP) ou porfirina (P)	Sólido	Proporção molar (P ou MP):MDI	Massa de sólido obtido l/(mg)	Loading l/(mol g⁻¹)
MP	SMP1	1:40	22,0	$5,4 \times 10^{-5}$
MP	SMP2	1:40	191,3	$7,3 \times 10^{-6}$
MP	SMP3	1:130	98,0	$2,5 \times 10^{-5}$
P	P	1:40	40,0	$5,5 \times 10^{-5}$

Mesmo na presença de catalisador, observou-se a baixa reatividade porfirina/MDI, uma vez que uma grande quantidade de porfirina ou metaloporfirina foi lixiviada ao final da reação após a lavagem dos sólidos, o que foi evidenciado por meio da espectroscopia de UV-VIS.

As quantidades diferentes de sólidos obtidos nas reações realizadas (Tabela 3.2) podem estar relacionadas a processos de polimerização de moléculas de MDI com os grupos uretanos previamente formadas ou a processos de dimerização do MDI em excesso. Somado a isso, essas quantidades também podem estar relacionadas à presença de catalisador nos sólidos finais obtidos [163,164]. Além disso, o metanol adicionado ao final do processo para os sólidos SMP2, SMP3 e P pode reagir com o excesso de isocianato presente no meio. Todos estes eventos citados podem levar a formação de sólidos não catalíticos, ou seja, sólidos que não contém porfirinas em sua estrutura.

Deve-se ressaltar aqui também, que a pequena quantidade de porfirina empregada (3,0 ou 5,0 mg) nesses testes iniciais pode ter influenciado a baixa reatividade das porfirinas com o MDI. Talvez, a utilização de quantidades estequiométricas de porfirina/MDI empregando-se uma maior quantidade em massa de porfirina e MDI possa levar a processos de polimerização mais eficientes.

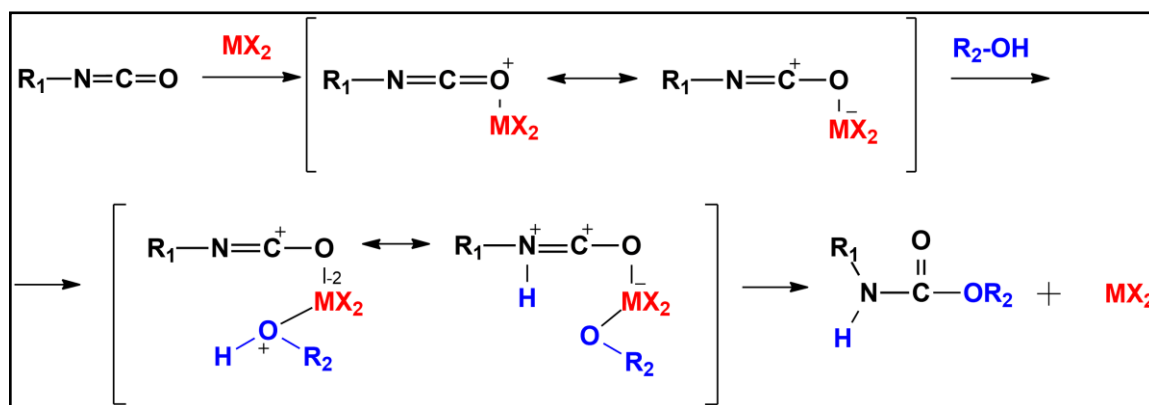


Figura 3.4. Mecanismo de reação de polimerização isocianato/álcool na presença de um catalisador MX_2 [$Sn(C_8H_{15}O_2)_2$] [164].

Na Figura 3.5 estão representados os espectros de infravermelho para os sólidos obtidos e também para os reagentes de partida (porfirina P, metaloporfirina MP e MDI).

A porfirina P apresenta bandas de estiramento O-H (3496 cm^{-1}) e N-H (3435 cm^{-1}), além das bandas de maior evidência na região de $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ relacionadas a estiramentos C=C do anel porfirínico [15,43,93,94]. Um espectro parecido é obtido para a metaloporfirina MP, enfatizando-se a ausência do estiramento N-H observado na porfirina base livre P, devido a coordenação dos nitrogênios com os íons Mn(III). Para o MDI as principais bandas se devem aos estiramentos: N=C=O (2281 cm^{-1}), C=O (1765 cm^{-1}) e C=C ($1523\text{ e }1611\text{ cm}^{-1}$) [94]. Destaca-se na Figura 3.5 o estiramento N=C=O do MDI, uma vez que os sólidos (SP, SMP1, SMP2 e SMP3) não apresentaram bandas nessa região, sugerindo que não há isocianato livre na estrutura dos polímeros, uma vez que tais grupos reagiram com as hidroxilas presentes nas estruturas das porfirinas ou com as hidroxilas do metanol adicionado ao final do processo. Os sólidos também apresentaram banda próxima a 1650 cm^{-1} , a qual está mais evidente para o sólido SMP3, que pode ser um indicativo de formação da ligação uretânica (NH-COO) uma vez que o grupo carbonila da amida apresenta banda característica na região de $1680\text{ a }1630\text{ cm}^{-1}$. Além disso, todos os sólidos apresentaram bandas na região $3500\text{ a }3300\text{ cm}^{-1}$, que pode ser referente ao estiramento O-H, indicando o excesso de hidroxilas na estrutura dos polímeros, ou ao estiramento N-H de amida (NH-COO) [94].

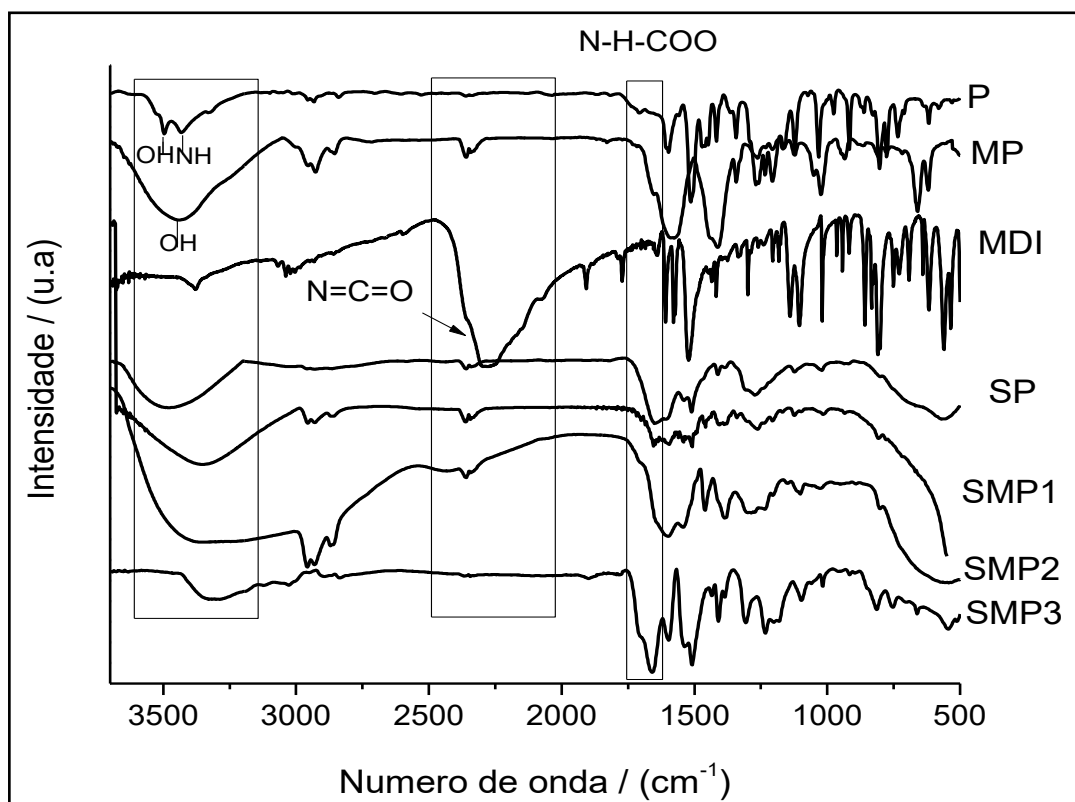


Figura 3.5. Espectro FTIR da porfirina (P), da metaloporfirina (MP), do MDI e dos sólidos poliméricos SP, SMP1, SMP2 e SMP3.

A Figura 3.6 (a e b) mostra os espectros de UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral para os compostos P e MP, respectivamente, com destaque para a banda Soret, que apresenta grande deslocamento para maiores comprimentos de onda após o processo de metalação (Figura 3.6 b). Além disso, observa-se no espectro de P (Figura 3.6 a) quatro bandas Q típicas de porfirina base livre.

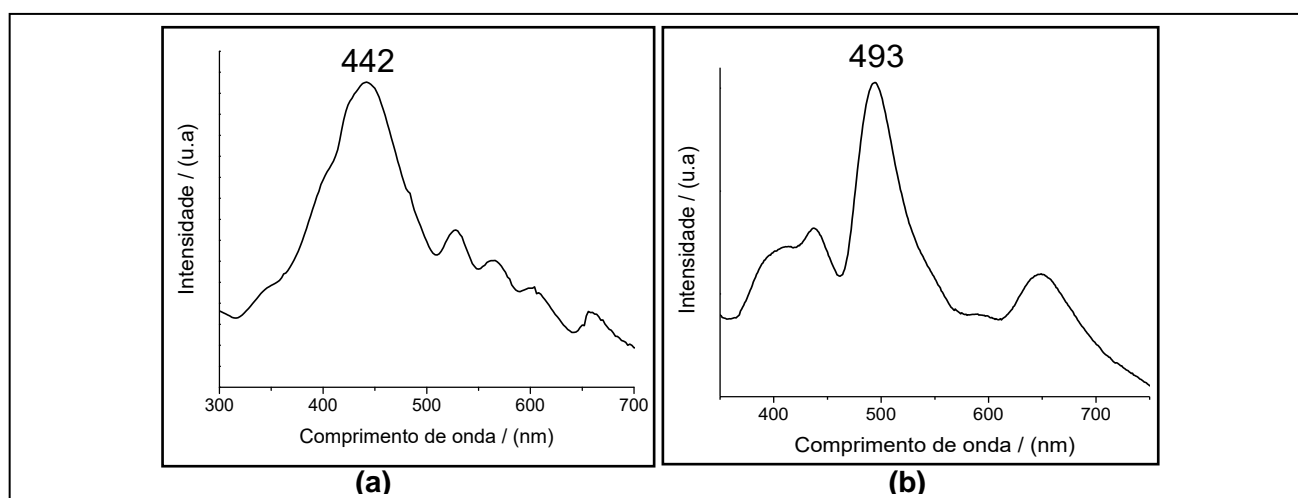


Figura 3.6. Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral da porfirina P (banda Soret= 442 nm) **(a)** e da metaloporfirina MP (banda Soret= 493 nm) **(b)**.

Os sólidos poliméricos também foram analisados por UV-VIS (em óleo mineral) e seus espectros estão apresentados na Figura 3.7.

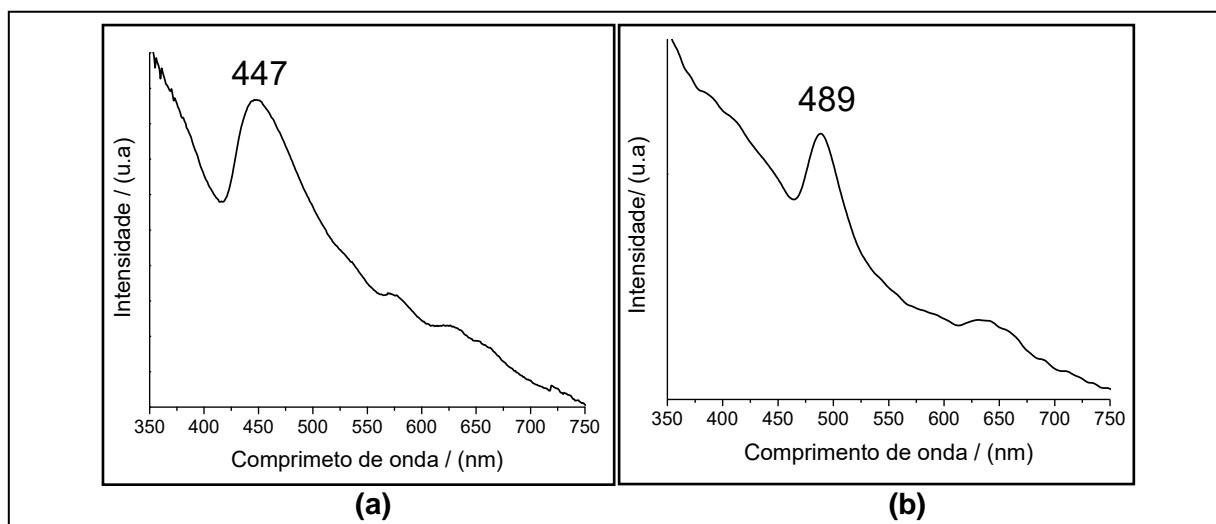


Figura 3.7. Espectros UV-VIS de amostra sólida dispersa em óleo mineral do sólido SP (banda Soret= 447 nm) **(a)** e do sólido SMP1 (banda Soret= 489 nm) **(b)**.

Observa-se que o sólido SP (Figura 3.7a) apresentou uma banda em 447 nm que pode ser atribuída a banda Soret típica do ligante. O sólido SMP1 (Figura 3.7b) apresentou a banda Soret típica de Mn(III) porfirinas em 489 nm (o mesmo valor foi obtido para os outros sólidos metalados, SMP2 e SMP3).

Ao se analisar comparativamente os espectros da Figura 3.6 com os espectros da Figura 3.7, pode-se inferir que as porfirinas experimentam pouca ou nenhuma distorção do anel macrocíclico após formação da estrutura polimérica, uma vez que os sólidos obtidos no processo de polimerização (SP e SMP) apresentam pouco deslocamento nas bandas Soret registradas.

Os sólidos obtidos pela reação entre o MDI e a MP (SMP1, SMP2 e SMP3) também foram analisados por EPR (Figura não mostrada), não apresentando sinal, como já era esperado para o sistema paramagnético de Mn(III), que quando analisado pela técnica de EPR com polarização perpendicular ao eixo de magnetização em banda X (EPR convencional) não apresenta sinal de EPR para essa espécie nesse modo de análise [130].

Análises de TGA foram realizadas com o intuito de se verificar a estabilidade térmica dos sólidos. As curvas de TGA para os sólidos SP e SMP2 estão apresentadas na Figura 3.8a e 3.8b, respectivamente.

A análise revelou basicamente três eventos de perda de massa para ambos sólidos. Para o sólido SP a perda de massa em 77 °C corresponde às moléculas de solventes fracamente adsorvidas sobre a superfície do material. As perdas em 218 °C e 468

°C provavelmente corresponde à quebra da estrutura polimérica, mostrando que tal polímero é estável a temperaturas de até 218 °C. Enquanto o sólido SMP2 apresentou-se estável até 300 °C. A boa estabilidade térmica dos materiais pode ser um indicativo para a estabilidade destes em processos catalíticos.

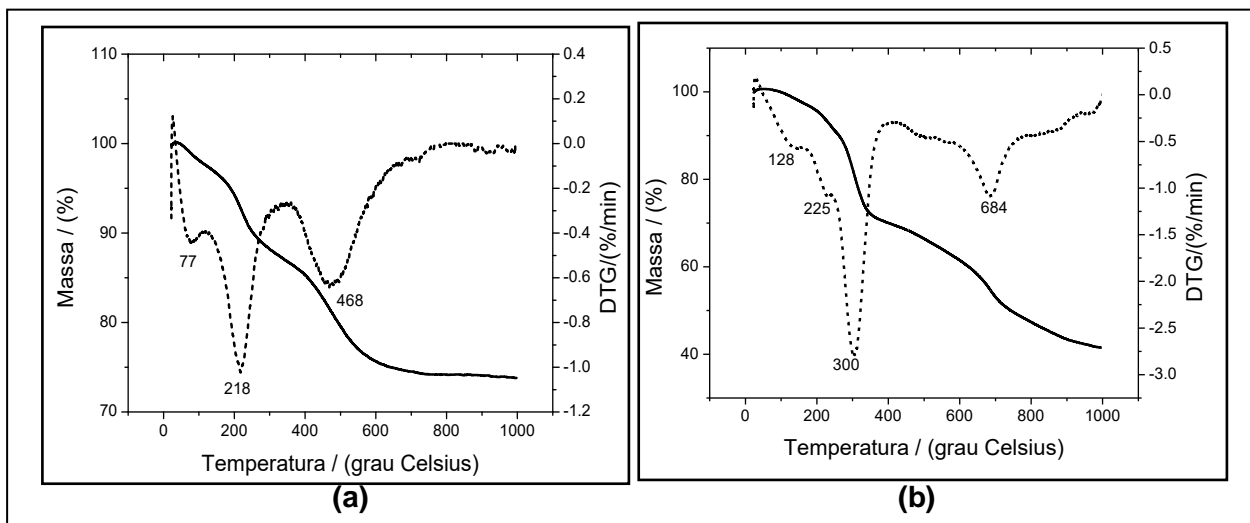


Figura 3.8. Curva de análise térmica TGA (curva em cor preta) mostrando sua derivada (curva tracejada) do sólido SP **(a)** e do sólido SMP2 **(b)**.

3.3.2 Reação de oxidação do cicloocteno

Como já descrito no capítulo 2 (item 2.3.2.1), o cicloocteno é geralmente empregado como substrato diagnóstico para avaliação da atividade catalítica de novos compostos em reações de oxidação [5,52,16,18]. Dessa forma, os sólidos obtidos nessa parte do trabalho foram investigados como catalisadores em fase heterogênea para oxidação do cicloocteno, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.3. A metaloporfirina MP também foi investigada como catalisador em fase homogênea [15,43].

De acordo com a Tabela 3.3, pode-se observar que a manganês(III)porfirina MP (reação 1) apresentou resultados catalíticos modestos, conforme previsto em relatos experimentais de nosso grupo de pesquisa empregando esse complexo. Esse comportamento catalítico é esperado visto que essa metaloporfirina não apresenta em sua estrutura periférica de substituintes *meso* fenila, grupos retiradores de densidade eletrônica [5,15,43].

Quando o sólido SMP1 foi utilizado como catalisador (reação 2), nas mesmas condições utilizadas na catálise homogênea (reação 1), observou-se atividade catalítica similar ao resultado observado na catálise homogênea (reação 1), apresentando um rendimento catalítico de 52% de epóxido. Esse resultado sugere que a MP na estrutura do

sólido SMP1 está atuando similarmente como se estivesse em solução, ou seja, não há dificuldades de acesso dos reagentes ao centro metálico, sugerindo, também que o composto polimérico do sólido SMP1 apresenta uma estrutura aberta na qual a MP está exposta.

Tabela 3.3. Catálise de oxidação do cicloocteno utilizando os sólidos sintetizados e PhIO como oxidante para 1 h de reação e temperatura ambiente^a.

Reação	Catalisador	Epóxido (%) ^b
1 ^c	MP	54,0 ± 0,5
2	SMP1	52,0 ± 0,4
3	SMP1 (2° ciclo)	43,0 ± 0,8
4	SMP2	10,7 ± 1,3
5	SMP3	11,3 ± 1,3
6	SP	4,00 ± 0,2
7	PhIO	3,40 ± 0,1

^aReação em quantidade de matéria 1:10:1000 (catalisador:oxidante:substrato). ^bO rendimento de epóxido foi calculado com base na quantidade de oxidante (PhIO) utilizado. Os resultados representam reações efetuadas em ao menos duplicatas. ^cCatálise homogênea empregando-se a metaloporfirina MP [15,43].

A grande vantagem da catálise heterogênea em relação à homogênea é a possibilidade de recuperação e reuso do catalisador. Nesse sentido, o sólido foi recuperado e mostrou-se capaz de ser reutilizado, obtendo-se um rendimento de epoxidação de aproximadamente 43% (reação 3). A redução no rendimento da reação 3 em relação a reação 2 pode estar associada a lixívia da MP para o meio de reação (monitorado por UV-VIS), uma vez que observou-se uma perda mássica de 7,6% de MP do sólido SMP1 após o primeiro uso.

Os sólidos SMP2 (reação 4) e SMP3 (reação 5) apresentaram baixo rendimento de epóxido (10,6 e 12% respectivamente). O baixo valor no rendimento de epóxido para tais sólidos pode estar associado ao modo de preparação desses, uma vez que a adição de metanol ao final da reação pode ter levado a formação de sólidos poliméricos não catalíticos (reação do metanol com o excesso de MDI), levando a uma menor quantidade de sítios catalíticos ativos por grama de material. Tal fato pode ser comprovado pelo menor *loading* dos sólidos SMP2 e SMP3 em relação ao sólido SMP1. Além disso, a presença de tais sólidos não catalíticos pode estar bloqueando o acesso do substrato ao sítio catalítico de MP na estrutura do polímero.

Apesar de a catálise heterogênea possuir a possibilidade de recuperação do catalisador, em alguns casos o processo de heterogeneização pode restringir o acesso dos substratos ao sítio catalítico metálico, levando a resultados inferiores aos observados na catálise homogênea no qual o catalisador está em solução. Além disso, como foram utilizadas na catálise heterogênea, as mesmas condições de reação da catálise homogênea, pode-se considerar que as condições otimizadas para a segunda situação (catálise homogênea) não sejam ideais para a primeira (catálise heterogênea), utilizando os catalisadores SMP2 e SPM3. Por exemplo, a catálise heterogênea pode exigir um maior tempo de contato dos reagentes ao sítio catalítico ativo [165] bem como diferentes relações de concentração e temperatura de reação.

As reações controle realizadas com o sólido polimérico contendo a porfirina base livre- sólido SP - (reação 6) ou com o iodossilbenzeno e o substrato sem qualquer adição de sólido que pudesse levar a um processo catalítico (reação 7) não apresentaram rendimentos significativos de epóxido em comparação com os resultados obtidos nas reações de 1 a 5, confirmando que a atividade catalítica está relacionada a presença de metaloporfirina seja em solução (reação 1) seja no sólido polimérico (sólido SMP1).

3.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

A síntese de novos sólidos poliméricos foi realizada baseada em reações normalmente empregadas para a síntese de poliuretanos, utilizando-se a porfirina P ou a metaloporfirina MP, em substituição a fonte de polioliol, em reação com um excesso de MDI.

Esses estudos iniciais levaram a preparação dos sólidos denominados SP, SMP1, SMP2 e SMP3, os quais foram caracterizados por UV-VIS, FTIR, EPR e TGA.

A análise de UV-VIS confirmou a presença das porfirinas nos sólidos preparados, enquanto que a análise de FTIR indicou a presença de uma nova banda em torno de 1650 cm^{-1} , que pode estar relacionada ao estiramento da carbonila da ligação uretânica formada (NH-COO).

Análises de EPR mostraram que a MP nos sólidos SMP1, SMP2 e SMP3 apresenta o íon Mn(III), ou seja, não houve redução desse metal durante o processo de polimerização.

As análises de TGA mostraram que os sólidos são termicamente estáveis nas faixas de temperatura investigadas.

As diferenças nas quantidades de sólidos obtidos nos processos sintéticos podem estar relacionadas ao modo de preparação, a processos de polimerização do MDI em excesso ou a presença de catalisador nos sólidos finais obtidos. Condições de síntese empregando-se quantidades estequiométricas porfirina/MDI, além de uma maior quantidade em massa de tais monômeros, devem ser realizadas para uma melhor investigação das

condições ideais de síntese destes materiais. Porém, o que se pode inferir aqui é que nas condições analisadas os grupos hidroxilas da P ou MP apresentaram baixa reatividade com o MDI, uma vez que, mesmo empregando-se um excesso deste, houve lixiviação das porfirinas após lavagem dos sólidos.

A investigação catalítica preliminar dos sólidos obtidos, ainda em condições experimentais não otimizadas para a catálise heterogênea, foi feita na oxidação do cicloocteno. Os resultados catalíticos mostraram que no sólido SMP1 a MP continua ativa mesmo após o processo de heterogeneização. Foi observado rendimento próximo ao obtido em catálise homogênea empregando-se a MP. Além disso, esse sólido apresenta como grande vantagem em relação a catálise homogênea, ser facilmente recuperado e mostrou-se capaz de ser reutilizado, mantendo rendimento de epoxidação próximo ao primeiro uso. Por outro lado, os sólidos SMP2 e SMP3, os quais apresentaram menor *loading* de MP em relação ao sólido SMP1, apresentaram baixo rendimento de epóxido mostrando a dependência da atividade catalítica em relação a massa desse catalisador. Além disso, a presença de materiais não catalíticos nestes sólidos, causando menor *loading* de MP por massa de sólido, pode levar a um bloqueio do sítio catalítico ativo da MP, dificultando o acesso dos reagentes ao centro metálico, reduzindo drasticamente o rendimento de epóxido.

O baixo rendimento de epóxido obtido para o sólido SP utilizado na reação controle confirmou que a atividade catalítica do sólido SMP1 é atribuída a presença da porfirina metalada.

Deve-se ressaltar aqui, que a reação descrita nesse capítulo 3, empregando-se porfirinas como monômeros, não tem sido descrita na literatura. Além disso, esse estudo apresenta apenas resultados preliminares na síntese, caracterização e investigação catalítica dos sólidos SP e SMP.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo principal proposto para esse trabalho de tese consistia em sintetizar e caracterizar porfirinas e seus compostos metalados com Mn(III) e utilizá-los em processos de polimerização para obtenção de estruturas poliméricas, as quais sendo insolúveis em solventes orgânicos comuns permitiria o seu uso como catalisadores em fase heterogênea.

Para alcançar tais objetivos diferentes porfirinas e metaloporfirinas *meso*-substituídas (simétricas e não simétricas) contendo grupos funcionais reativos em suas estruturas (átomos de flúor ou grupos hidroxil) foram sintetizadas por meio de diferentes metodologias já descritas na literatura (Capítulo 1). Além disso, dentre as porfirinas sintetizadas, a porfirina designada H₂P5 é inédita e sua estrutura cristalina foi elucidada por difração de raios X de monocristal.

Tais porfirinas ou metaloporfirinas foram utilizadas como monômeros em processos de polimerização para a obtenção de treze novos polímeros de intrínseca microporosidade (PIMs), os quais foram divididos em cinco classes conforme a presença de diferentes centros metálicos de porfirina: classe 1 (P1A, P1AMn, P2A, P3A), classe 2 (P4A, P5A, P6A, P7A), classe 3 (P8A, P9A), classe 4 (P10A, P11A) e classe 5 (P12A, P13A) (Capítulo 2).

Até o momento só existe dois trabalhos na literatura relatando a preparação desses materiais empregando-se a H₂P1 (porfirina que também foi utilizada no presente trabalho) para formação de PIMs.

Apesar de alguns PIMs preparados nesse trabalho serem muito semelhantes aos já relatados na literatura (os polímeros da classe 1), também foram preparadas outras diferentes classes inéditas de PIMs (classe 2, 3, 4 e 5).

Os polímeros foram obtidos com altos rendimentos (96-86%) e foram caracterizados por diferentes técnicas. O caráter microporoso dos sólidos foi comprovado por meio de medidas de adsorção de nitrogênio (método BET) e apresentaram elevados valores de área superficial (300-1270 m² g⁻¹).

As diferentes classes de polímeros mostraram-se excelentes candidatos a catalisadores em fase heterogênea para catálise de oxidação do cicloocteno ou do cicloexano na presença de PhIO (exceto a classe 4 em que a atividade catalítica não foi analisada neste trabalho).

A atividade catalítica de tais polímeros frente ao cicloexano foi surpreendentemente alta em relação a resultados obtidos previamente em nosso grupo de pesquisa ou na literatura para esse substrato. Além disso, os polímeros mostraram capacidade de reuso mantendo a atividade catalítica em pelo menos quatro ciclos catalíticos, mantendo também alta seletividade para álcool.

Nos estudos catalíticos desenvolvidos nessa tese foi observado que a área superficial desses polímeros influencia positivamente nos resultados. De forma geral, os polímeros que apresentaram maiores valores de área superficial também apresentaram os melhores rendimentos catalíticos. Isso ficou mais evidente quando o substrato cicloexano foi utilizado.

Porém, deve-se destacar que a estrutura dos polímeros também pode influenciar os resultados catalíticos. Por exemplo, apesar do polímero P3A apresentar maior valor de área superficial ($\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) se comparado aos polímeros da classe 2 ($\sim 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), este apresentou menor rendimento para álcool na oxidação do cicloexano. Esse fato pode ser explicado pela falta de regularidade na estrutura dos materiais poliméricos sintetizados.

A partir dos resultados catalíticos foi possível inferir ainda que a catálise para os diferentes sólidos PIMs preparados possa estar ocorrendo preferencialmente na superfície desses materiais. Apesar disso, estudos cinéticos e a utilização de outros substratos com diferentes tipos de impedimento estérico devem ser empregados para a investigação dessas suposições.

Apesar da porfirina inédita $\text{H}_2\text{P5}$ não ter sido investigada em estudos de polimerização (devido a pequena quantidade obtida), sua estrutura é interessante uma vez que a presença de átomos reativos nos grupos fenílicos das posições *meso* do anel (flúor e metoxi) oferecem a possibilidade de futura funcionalização. Além disso, essa porfirina também poder ser usada para síntese de novos sólidos PIMs, uma vez que contém em uma única estrutura os grupos necessários para síntese de tais polímeros. Neste caso, os grupos metóxi devem ser demetilados para formar grupos hidroxilas adjacentes, os quais poderiam ser polimerizados com os átomos de flúor na estrutura da mesma porfirina, para formação de um polímero PIM insolúvel composto por uma mesma porfirina. Somado a isso, essa porfirina poderia ser polimerizada com um uma grande diversidade de bicatecóis para formação de polímeros lineares, os quais, se solúveis em solventes como THF ou clorofórmio, poderiam ser interessantes para possível formação de membranas para futura aplicação em processos catalíticos. A solubilidade do polímero formado em tais solventes também poderia permitir sua melhor caracterização, o que poderia contribuir cientificamente com a elucidação estrutural de PIMs baseados em porfirinas.

Além disso, a porfirina inédita $\text{H}_2\text{P5}$ e as outras estruturas porfirínicas derivadas de sua síntese ($\text{H}_2\text{P5a}$ e $\text{H}_2\text{P5b}$), foram utilizadas atualmente em nosso grupo de pesquisa para investigação da atividade catalítica em fase homogênea (após metalação com Mn(III)), cujos resultados contribuirão cientificamente com relação a estabilidade estrutural desses complexos frente aos processos catalíticos utilizados em nosso grupo.

Neste trabalho também foram iniciados alguns estudos de polimerização utilizando-se a porfirina P e seu análogo metalado MP, as quais contêm quatro grupos hidroxilas em

suas estruturas (Capítulo 3). Esses compostos foram utilizados como polióis em reação com o diisocianato 4,4' dimetil metano (MDI), em testes iniciais para a formação de estruturas poliméricas análogas aos poliuretanos. Não há relatos na literatura sobre a síntese de poliuretanos empregando porfirinas como polióis em processos de polimerização *in situ*. Nesse sentido, algumas tentativas de síntese foram realizadas, onde foi possível isolar sólidos contendo as porfirinas descritas. Porém, os processos sintéticos desses materiais não foram reprodutíveis, observando-se discrepâncias nas quantidades finais de sólidos obtidos, mesmo nos casos onde se utilizou procedimentos e proporções de reagentes semelhantes. A pequena quantidade em massa de porfirina empregada, o grande excesso de MDI utilizado e as condições de reação (nos casos onde houve uso de metanol ao final da reação) pode ter ocasionado essas diferenças entre as quantidades finais de sólidos obtidas. Tais eventos citados podem ter levado a formação de sólidos não catalíticos, ou seja, sólidos que não continham as porfirinas em sua estrutura.

Apesar da incompleta caracterização desses sólidos nessa tese, as técnicas de UV-VIS e FTIR comprovaram a presença da P ou da MP nas suas estruturas.

Testes catalíticos preliminares foram realizados com o sólido SMP1 frente a oxidação do cicloocteno (e PhIO), apesar da pequena quantidade desse material. Esses testes mostraram que esse sólido apresentou atividade catalítica similar a porfirina MP em solução. Além disso, o sólido foi capaz de ser recuperado e reutilizado, apresentando atividade catalítica similar ao primeiro uso.

Como já relatado, nosso grupo de pesquisa trabalha com a síntese e caracterização de diversos tipos de porfirinas e metaloporfirinas. Nosso principal interesse é a heterogeneização desses complexos porfirínicos (contendo diferentes metais no centro no anel macrociclo) para aplicação como catalisadores em fase heterogênea. Nesse sentido, o grupo tem trabalhado principalmente com processos de imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos rígidos. Além disso, mais recentemente tem-se buscado a síntese de compostos estruturados empregando-se as metaloporfirinas como blocos construtores para formação de estruturas semelhantes aos MOFs (polímeros obtidos pela coordenação racional de ligantes orgânicos a cátions metálicos ou clusters). No entanto, até o presente momento, não havia nenhum trabalho, em nosso grupo, de polimerização de porfirinas *in situ* para obtenção de estruturas poliméricas insolúveis.

Assim, o desenvolvimento e sucesso dessa tese aqui concluída permitirá um novo campo de investigação em nosso grupo, além das contribuições sintéticas e catalíticas dos novos materiais aqui preparados.

Pode-se concluir assim, que o objetivo inicial da presente tese foi alcançado com êxito. Os novos PIMs obtidos neste trabalho apresentam características interessantes para aplicação em catálise heterogênea, pois além de permitir o uso de uma porfirina com

reconhecida potencialidade em catálise homogênea (a MnP1) em sua síntese, ainda levam a formação de estruturas porosas com elevados valores de área superficial, as quais mostraram-se excelentes catalisadores em fase heterogênea, mesmo na presença de um substrato inerte como o cicloexano.

Como sugestões de atividades futuras derivadas dos resultados obtidos nesse trabalho estão: o aprimoramento para síntese de porfirinas não simétricas em melhores rendimentos e a investigação de estruturas poliméricas baseados em PIMs empregando tais porfirinas não simétricas na tentativa de formação de PIMs solúveis, como relatado anteriormente. Além disso, é necessário também a investigação catalítica dos novos PIMs já preparados empregando-se estudos cinéticos e utilizando-se outros substratos a fim de verificar a real influência dos poros desses novos materiais no seu desempenho catalítico.

5. REFERÊNCIAS

- [1] D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic, New York (1978).
- [2] L. R. Milgrom, *The Colours of Life*, Oxford University Press: Oxford (1997).
- [3] B. Meunier. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411.
- [4] D. Mansuy. A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis, *C. R. Chimie.* 10 (2007) 392.
- [5] D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie. Polyhaloporphyrins: unusual ligands for metals and metal-catalyzed oxidations, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251.
- [6] V. S. Da Silva, S. Nakagaki, G. M. Ucoski, Y. M. Idemori and G. DeFreitas-Silva. New highly brominated Mn-porphyrin: a good catalyst for activation of inert C–H bonds, *RSC Adv.* 5 (2015) 106589.
- [7] Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, C. M. C. Prado, B. Z. Prellwitz, M. Moraes, O. R. Nascimento, H. C. Sacco. Manganese(III) porphyrins: catalytic activity and intermediate studies in homogeneous systems, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 116 (1997) 365.
- [8] P. R. Cooke, J. R. Lindsay-Smith. Alkene epoxidation catalysed by iron(II) and manganese(II) tetraarylporphyrins coordinatively bound to polymer and silica supports, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1994) 1913.
- [9] D. E. De Vos, P. A. Jacobs. Heterogenization of Mn and Fe complex oxidation catalysts, *Catal. Today.* 57 (2000) 105.
- [10] E. Brulé, Y. R. Miguel. Supported metalloporphyrin catalysts for alkene epoxidation, *Org. Biomol. Chem.* 4 (2006) 599.
- [11] S. Nakagaki, A. R. Ramos, F. L. Benedito, P. G. Peralta-Zamora, A. J. G. Zarkin. Immobilization of iron porphyrins into porous vycor glass: characterization and study of catalytic activity, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 185 (2002) 203.
- [12] F. L. Benedito, S. Nakagaki, A. A. Saczk, P. G. Peralta-Zamora, C. M. M. Costa. Study of metalloporphyrin covalently bound to silica as catalyst in the ortho-dianisidine oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.* 250 (2003) 1.
- [13] S. Nakagaki, F. Wypych. Nanofibrous and nanotubular supports for the immobilization of metalloporphyrins as oxidation catalysts, *J. Coll. Inter. Sci.* 315 (2007) 142.
- [14] G. S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki. Immobilization of anionic iron(III) porphyrins onto *in situ* obtained zinc oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 379.

- [15] 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. Manganese porphyrin in solution and heterogenized in different materials mediates oxidation of hydrocarbons by iodosylbenzene, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 378 (2013) 263.
- [16] G. M. Ucoski, F. S. Nunes, G. DeFreitas-Silva, Y. M. Idemori, S. Nakagaki. Metalloporphyrins immobilized on silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles: Magnetically recoverable catalysts for the oxidation of organic substrates, *Appl. Catal. A: Gen.* 459 (2013) 121.
- [17] G. S. Machado, O. J. Lima, K. J. Ciuffi, F. Wypych, S. Nakagaki. Iron(III) porphyrin supported on metahalloysite: an efficient and reusable catalyst for oxidation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1094.
- [18] K. A. D. F. Castro, F. Wypych, A. Antonangelo, K. M. Mantovani, A. Bail, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi, T. E. Cintra, S. Nakagaki. Selective oxidation catalysts obtained by immobilization of iron(III) porphyrins on thiosalicylic acid-modified Mg-Al layered double hydroxides, *J. Colloid Interface Sc.* 478 (2016) 374.
- [19] S. Nakagaki, G. K. B. Ferreira, A. L. Marçal, K. J. Ciuffi. Metalloporphyrins immobilized on silica and modified silica as catalysts in heterogeneous processes, *Curr. Org. Synth.* 11 (2014) 67.
- [20] P. Kaur, J. T. Hupp, S. T. Nguyen. Porous organic polymers in catalysis: opportunities and challenges, *ACS Catal.* 1 (2011) 819.
- [21] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen. Synthesis of catalytically active porous organic polymers from metalloporphyrin building blocks, *Chem. Sci.* 2 (2011) 686.
- [22] K. A. D. F. Castro, S. Silva, P. M. R. Pereira, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, F. Wypych, J. P. C. Tomé, S. Nakagaki. Galactodendritic porphyrinic conjugates as new biomimetic catalysts for oxidation reactions, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 4382.
- [23] S. Nakagaki, G. K. B. Ferreira, G. M. Ucoski, K. A. F. Castro. Chemical reactions catalyzed by metalloporphyrin-based Metal-Organic Frameworks, *Molecules.* 18 (2013) 7279.
- [24] K. S. Suslick, P. Bhyrappa, J.-H. Chou, M. E. Kosal, S. Nakagaki, D. W. Smithe. Microporous Porphyrin Solids, *Acc. Chem. Res.* 38 (2005) 283.
- [25] B. Meunier, S. P. Visser, S. Shaik. Mechanism of oxidation reactions catalyzed by cytochrome P450 enzymes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3947.

- [26] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson. Heme-containing oxygenases, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2841.
- [27] J. T. Groves. Enzymatic C–H bond activation using push to get pull, *Nat. Chem.* 6 (2014) 89.
- [28] T. L. Poulos. Heme enzyme structure and function, *Chem. Rev.* 114 (2014) 3919.
- [29] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans. High-valent iron-porphyrin complexes related to peroxidase and cytochrome P-450, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884.
- [30] J. T. Groves. High-valent iron in chemical and biological oxidations, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 434.
- [31] A. B. McQuarters, M. W. Wolf, A. P. Hunt, N. Lehnert. 1958–2014: After 56 years of research, cytochrome P450 reactivity is finally explained, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 4750.
- [32] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, Ed. Wiley (1994).
- [33] T. P. Wijesekera, D. Dolphin, *Synthetic aspects of porphyrin and metalloporphyrin chemistry*, R.A. Sheldon, New York (1994), Cap. 7, 193.
- [34] R. Giovannetti, The use of spectrophotometry UV-Vis for the study of porphyrins, *Macro to Nano Spectroscopy*, Dr. Jamal Uddin, InTech (2012), Cap. 6, 87.
- [35] M. Gouterman. Spectra of porphyrins. *J. Mol. Spec.* 6 (1961) 138.
- [36] K. S. Suslick, R. A. Watson. The photochemistry of chromium, manganese, and iron porphyrin complexes, *New. J. Chem.* 16 (1992) 633.
- [37] P. C. Bega. Dissertação de Mestrado. Síntese e caracterização da nova porfirina, meso-Tetrakis(4-butóxi-3-metóxifenil)porfirina, e seus derivados metalados. Departamento de Química, UEPG, Ponta Grossa, 2008.
- [38] S. Shanmugathasan, C. Edwards, R. W. Boyle. Advances in modern synthetic porphyrin chemistry, *Tetrahedron.* 56 (2000) 1025.
- [39] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz. Rothmund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827.
- [40] J. S. Lindsey, R. W. Wagner. Investigation of the synthesis of *ortho*-substituted tetraphenylporphyrins, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 828.

- [41] P. Rothmund. A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphin, J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 625.
- [42] P. Rothmund. Porphyrin Studies. III. The structure of the porphine ring system, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 2912.
- [43] G. K. B. Ferreira. Dissertação de Mestrado. Desenvolvimento de novos compostos baseados em metaloporfirinas para reações de catálise heterogênea de funcionalização de substratos orgânicos. Departamento de Química, UFPR, Curitiba, 2013.
- [44] A.D. Adler, F.R. Longo, J.D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Koakoff. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphyrins. J. Org. Synth. 32 (1967) 476.
- [45] A. M. A. Rocha Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira. Some new aspects related to the synthesis of *meso*-substituted porphyrins J. Heterocycl. Chem. 28 (1991) 635.
- [46] R. Bonnett. Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy, Chem. Soc. Rev. 24 (1995) 19.
- [47] S. Ishihara, J. Labuta, W. Van Rossom, D. Ishikawa, K. Minami, J. P. Hill, K. Ariga. Porphyrin-based sensor nanoarchitectonics in diverse physical detection modes, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 9713.
- [48] A. Yella, H-W Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. Nazeeruddin, E. W-G Diao, C-Y Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency, Science. 334 (2011) 629.
- [49] J. Bäckvall, Modern oxidation methods, Wiley-VCH: Germany (2010).
- [50] M. J. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell. Molecular sieve catalysts for the regioselective and shape selective oxyfunctionalization of alkanes in air, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191.
- [51] H. Ji, X. Zhou, Biomimetic homogeneous oxidation catalyzed by metalloporphyrins with green oxidants, Biomimetics Learning from Nature, Amitava Mukherjee, InTech (2010), 140.
- [52] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myer. Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodosylbenzene, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1032.
- [53] J. T. Groves, T. E. Nemo. Aliphatic Hydroxylation Catalyzed by Iron Porphyrin Complexes, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 6243.
- [54] M. Costas. Selective C-H oxidation catalyzed by metalloporphyrins, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 2912.

- [55] W. Liu, J. T. Groves. Manganese catalyzed C–H halogenation, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 1727.
- [56] Y. Iamamoto, M. D. Assis, K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, L. Iwamoto, A. J. B. Melo, O. R. Nascimento, C. M. C. Prado. Factors which affect the catalytic activity of iron(III) meso tetrakis(2,6-dichlorophenyl) porphyrin chloride in homogeneous system, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 189.
- [57] K. A. D. F. Castro, M. M. Q. Simões, G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, F. Wypych, S. Nakagaki. Glycol metalloporphyrin derivatives in solution or immobilized on LDH and silica: synthesis, characterization and catalytic features in oxidation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 129.
- [58] E. Nascimento, G. F. Silva, F. A. Caetano, M. A. M. Fernandes, D. C. Silva, M. E. M. D. Carvalho, J. M. Pernaut, J. S. Rebouças, Y. M. Idemori. Partially and fully β -brominated Mn-porphyrins in P450 biomimetic systems: Effects of the degree of bromination on electrochemical and catalytic properties, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 1193.
- [59] G. F. Silva, D. C. Silva, A. S. Guimarães, E. Nascimento, J. S. Rebouças, M. P. Araujo, M. E. M. D. Carvalho, Y. M. Idemori. Cyclohexane hydroxylation by iodobenzene and iodobenzene diacetate catalyzed by a new octahalogenated Mn–porphyrin complex: The effect of meso-3-pyridyl substituents, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 266 (2007) 274.
- [60] D. Mansuy. Activation of alkanes: the biomimetic approach, *Coord. Chem. Rev.* 125 (1993) 129.
- [61] J. L. Nian, L. Min, H. A. Kong. Syntheses and characterization of some porphyrins and metalloporphyrins, *Inorg. Chim. Acta.* 178 (1990) 59.
- [62] J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla. Detection and Characterization of an oxomanganese(V) porphyrin complex by rapid-mixing stopped-flow spectrophotometry, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6269.
- [63] K. Wilson, A. F. Lee, *Heterogeneous catalysts for clean technology, spectroscopy, design, and monitoring*, Wiley-VCH: Germany (2014).
- [64] G. S. Machado, G. GC Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki. Immobilization of anionic metalloporphyrins on zinc hydroxide nitrate and study of an unusual catalytic activity, *J. Catal.* 274 (2010) 130.
- [65] A. T. Papacídero, L. A. Rocha, B. L. Caetano, E. Molina, H. C. Sacco, E. J. Nassar, Y. Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K. J. Ciuffi. Preparation and characterization of spherical silica–porphyrin catalysts obtained by the sol–gel methodology, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 275 (2006) 27.

- [66] N. Day, C. C. Wamser, M. G. Walter. Porphyrin polymers and organic frameworks, *Polym Int.* 64 (2015) 833.
- [67] I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern. Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1659.
- [68] H. Xu, X. Chen, J. Gao, J. Lin, M. Addicoat, S. Irle, D. Jiang. Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1292.
- [69] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen. Synthesis of catalytically active porous organic polymers from metalloporphyrin building blocks, *Chem. Sci.* 2 (2011) 686.
- [70] N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd. Porphyrin-based nanoporous network polymers, *Chem. Commun.* (2002) 2782.
- [71] L. Chen, Y. Yang, D. Jiang. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9138.
- [72] A. R. Oveisi, K. Zhang, A. Khorramabadi-zad, O. K. Farha, J. T. Hupp. Stable and catalytically active iron porphyrin-based porous organic polymer: Activity as both a redox and Lewis acid catalys, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8p.
- [73] P. M. Budd, N. B. Mckeown. Highly permeable polymers for gas separation membranes, *Polym. Chem.* 1 (2010) 63.
- [74] Z. Xiang, D. Cao, J. Mater. Porous covalent–organic materials: synthesis, clean energy application and design, *Chem. A.* 1 (2013) 2691.
- [75] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8012.
- [76] N. B. Mckeown, P. M. Budd. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 675.
- [77] N. B. McKeown. Polymers of Intrinsic Microporosity, *ISRN Materials Science.* (2012) 16p.
- [78] N. B, McKeown, S. Makhseed, P.M. Budd. Phthalocyanine-based nanoporous network polymers, *Chem. Commun.* (2002) 2780.
- [79] H. J. Mackintosh, P. M. Budd, N. B. Mckeown. Catalysis by microporous phthalocyanine and porphyrin network polymers, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 573.

- [80] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang. Solution-processed, organophilic membrane derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity, *Adv. Mater.* 16 (2004) 456.
- [81] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Plerotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [82] H. Saltzman, J. G. Sharefkin. Iodosobenzene. *Org. Synth.* 5 (1963) 6061.
- [83] G.H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. Longman Scientific & Technical: New York (1989).
- [84] P. R. Jamaat, S. S. H. Davarani, N.S. Fumani, L. Masoumi, N. Safari. A new facile electrochemical method for functionalization of porphyrin, *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 12 (2008) 85.
- [85] C. Lee, J. S. Lindsey. One-flask synthesis of meso-substituted dipyrromethanes and their application in the synthesis of trans-substituted porphyrin building blocks, *Tetrahedro.* 50 (1994) 11427.
- [86] B. J. Littler, Y. Ciringh, J. S. Lindsey. Investigation of conditions giving minimal scrambling in the synthesis of *trans*-porphyrins from dipyrromethanes and aldehydes, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 2864.
- [87] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim. On the preparation of metalloporphyrins, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [88] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 339.
- [89] G. M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Cryst.* A71 (2015) 3.
- [90] G. M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Cryst.* A71 (2015) 3.
- [91] J.B. Allison, R.S. Becker. Effect of metal atom perturbations on the luminescent spectra of porphyrins, *J. Chem. Phys.* 32 (1960) 1410.
- [92] K. A. D. F. Castro, Desenvolvimento de sólidos catalíticos para reações de oxidação de alcanos e alcenos baseados em metaloporfirinas quimicamente modificadas e hidróxidos duplos lamelares, Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFPR (2013)
- [93] L. J. Boucher, Manganese porphyrin complexes. III. Spectroscopy of chloroquo complexes of several porphyrins, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2725.

- [94] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds parts A and B, Wiley Interscience Publication.
- [95] D. W. Thomas, A. E. Martell. Absorption spectra of *para*-substituted tetraphenylporphyrines, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 1338.
- [96] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos, Ganabara Koogan S.A: Rio de Janeiro (1994).
- [97] U. Fagadar-Cosma, C. Enache, D. Vlascici, G. Fagadar-Cosma, M. Vasiled, G. Bazylak. Novel nanomaterials based on 5,10,15,20-tetrakis(3,4-dimethoxyphenyl)-21H,23H-porphyrin entrapped in silica matrices. Mater Res Bull. 44 (2009) 2186.
- [98] R. P. Bonar-Law. Porphyrin synthesis in surfactant solution: Multicomponent assembly in micelles, J. Org. Chem. 61 (1996) 3623.
- [99] P. D. Rao, B. J. Littler, G. R. Geier, J. S. Lindsey. Efficient synthesis of monoacyl dipyrromethanes and their use in the preparation of sterically unhindered *trans*-porphyrins, J. Org. Chem. 65 (2000) 1084.
- [100] J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey. A Scalable synthesis of meso-substituted dipyrromethanes, Org Process Res Dev. 7 (2003) 799.
- [101] B. J. Littler, M. A. Miller, C. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey. Refined synthesis of 5-substituted dipyrromethanes, J. Org. Chem. 64 (1999) 1391.
- [102] K. Singh, S. Behal, M. S. Hundal. Efficient and versatile single pot approach to dipyrromethanes and bis(heterocyclyl)methanes, Tetrahedron. 61 (2005) 6614.
- [103] G. R. Geier, B. J. Littler, J. S. Lindsey. Investigation of porphyrin-forming reactions. Part 3. The origin of scrambling in dipyrromethane+aldehyde condensations yielding *trans*-A₂B₂-tetraarylporphyrins, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (2001) 701.
- [104] G. R. Geier, J. S. Lindsey. Effects of aldehyde or dipyrromethane substituents on the reaction course leading to meso-substituted porphyrins, Tetrahedron. 60 (2004) 11435.
- [105] A. Auger and Jannie C. Swarts. Synthesis and group electronegativity implications on the electrochemical and spectroscopic properties of diferrocenyl meso-substituted porphyrins, Organometallics. 26 (2007) 102.
- [106] Y. Han, H. Fang, H. Jing, H. Sun, H. Lei, W. Lai, R. Cao. Singly versus doubly reduced nickel porphyrins for proton reduction: experimental and theoretical evidence for a homolytic hydrogen-evolution reaction, Angew. Chem. 128 (2016) 5547.

- [107] G. G. Meng, B. R. James, K. A. Skov. Porphyrin chemistry pertaining to the design of anti-cancer drugs; part 1, the synthesis of porphyrins containing *meso*-pyridyl and *meso*-substituted phenyl functional groups, *Can J Chem.* 72 (1994) 1894.
- [108] K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida. Metal Bisporphyrinate Double-Decker Complexes as Redox-Responsive Rotating Modules. Studies on ligand rotation activities of the reduced and oxidized forms using chirality as a probe, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7921.
- [109] N. B. McKeown, P. M. Budd. Exploitation of intrinsic microporosity in polymer-based materials, *Macromolecules.* 43 (2010) 5163.
- [110] R. G. D. Taylor, C. G. Bezzu, M. Carta, K. J. Msayib, J. Walker, R. Short, B. M. Kariuki, N. B. McKeown. The Synthesis of organic molecules of intrinsic microporosity designed to frustrate efficient molecular packing, *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 2466.
- [111] D. Fritsch, G. Bengtson, M. Carta, N. B. McKeown. Synthesis and gas permeation properties of spirobischromane-based Polymers of Intrinsic Microporosity, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 1137.
- [112] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown. Triptycene-based polymers of intrinsic microporosity: Organic materials that can be tailored for gas adsorption, *Macromolecules.* 43 (2010) 5287.
- [113] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt. Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: Philosophers' stones or Trojan horses?, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 485.
- [114] J. I. T. Costa, A. C. Tomé, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro. 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: a versatile platform to novel porphyrinic materials, *J Porphyr Phthalocya.* 15 (2011) 1117.
- [115] K. M. Kadish, C. Araullo-McAdams, B. C. Han, M. M. Franzen. Syntheses and spectroscopic characterization of $(T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4\text{PP})H_2$ and $(T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4\text{PP})M$ where $T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4\text{PP}$ is the dianion of *meso*-tetrakis(*o,o,m,m*-tetrafluoro-*p*-(dimethylamino)phenyl)porphyrin and $M = \text{Co(II)}$, Cu(II) , or Ni(II) . Structures of $(T(p\text{-Me}_2\text{N})F_4\text{PP})\text{Co}$ and *meso*-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrinato)cobalt(II), $(TF_5\text{PP})\text{Co}$, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8364.
- [116] P. Battioni, O. Brigaud, H. Desvaux, D. Mansuy, T. G. Traylor. Preparation of functionalized polyhalogenated tetraarylporphyrins by selective substitution of the *p*-fluorines of *meso* tetra-(pentafluorophenyl)porphyrins, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 2893.

- [117] T. G. Traylor, Y. S. Byun, P. S. Traylor, P. Battioni, D. Mansuy. Polymeric polyhalogenated metalloporphyrin catalysts for hydroxylation of alkanes and epoxidation of alkenes, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7821.
- [118] V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho, A. S. Gomes. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Quim. Nova.* 24 (2001) 808.
- [119] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [120] M. Carta, Paola Bernardo, G. Clarizia, J. C. Jansen, N. B. McKeown. Gas permeability of hexaphenylbenzene based polymers of intrinsic microporosity, *Macromolecules.* 47 (2014) 8320.
- [121] M. Hashem. Novel polymers of intrinsic microporosity. These, School of Chemistry, Cardiff University (2011).
- [122] J. Kovac. Surface characterization of polymers by XPS and SIMS techniques, *Mater. Tech.* 45 (2011) 191.
- [123] Z. Li, C. Xia, X. Zhang. Preparation and catalysis of DMY and MCM-41 encapsulated cationic Mn(III)-porphyrin complex, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 185 (2002) 47.
- [124] L. Silipigni, G. De Luca, T. Quattrone, L. Monsù Scolaro, G. Salvato, V. Grasso. An XPS analysis of the interaction of meso-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphyrin with exfoliated manganese thiophosphate, *J. Phys.: Condens. Matter.* 18 (2006) 5759.
- [125] F. Yang, S. Gao, C. Xiong, H. Wang, J. Chen, Y. Kong. Coordination of manganese porphyrins on amino-functionalized MCM-41 for heterogeneous catalysis of naphthalene hydroxylation. *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1035.
- [126] A. Kaplan, E. Korin, A. Bettelheim. Structures self-Assembled from anionic graphene and cationic manganese porphyrin: Characterization and application in artificial photosynthesis. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 2288.
- [127] F. G. Doro, J. R. L. Smith, A. G. Ferreira, M. D. Assis. Oxidation of alkanes and alkenes by iodobenzene and hydrogen peroxide catalysed by halogenated manganese porphyrins in homogeneous solution and covalently bound to sílica, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 164 (2000) 97.
- [128] L. J. Boucher. Manganese porphyrins complexes, *Coordin. Chem. Rev.* 7 (1972) 289.
- [129] L. J. Boucher, H. K. Garber. Manganese porphyrin complexes. IV. Reduction of manganese porphyrins, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2644.

- [130] M. T. Caudle, C. K. Mobley, L. M. Bafaro, R. Lobrutto, G. T. Yee, T. L. Groy. EPR and magnetic properties of heteronuclear $Mn_nMg_{6-n}(O_2CNEt_2)_{12}$: Impact of structural distortions on Mn(II) in weak ligand fields, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 506.
- [131] 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. Intermediate species generated from halogenated manganese porphyrins electrochemically and in homogeneous catalysis of alkane oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.* 308 (2006) 172.
- [132] E. Porhiel, A. Bondon, J. Leroy. (β -Octafluoro-meso-tetraarylporphyrin)manganese complexes: Synthesis, characterization and catalytic behaviour in monooxygenation reactions, *Eur.J.Inorg.Chem.* (2000) 1097.
- [133] V. H. Pham, T. V. Cuong, S. H. Hur, E. Oh, E. J. Kim, E. W. Shin, J. S. Chung. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3371.
- [134] S. Jeon, P. Xu, N. H. Mack, L. Y. Chiang, L. Brown, H. Wang. Understanding and controlled growth of silver nanoparticles using oxidized N-methyl-pyrrolidone as a reducing agent, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 36.
- [135] Zhifen. Daia, Q. Sun, X. Liu, C. Bian, Q. Wu, S. Pan, L. Wang, X. Meng, Feng Deng, F. S. Xiao, *J. Catal.* 338 (2016) 202.
- [136] F. B. Zanardi, I. A. Barbosa, P. C. S. Filho, L. D. Zanatta, D. L. da Silva, O. A. Serra, Y. lamamoto. Manganese porphyrin functionalized on $Fe_3O_4@nSiO_2@MCM-41$ magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model, *Micropor. Mesopor. Mat.* 219 (2016) 161.
- [137] J. R. L. Smith, Y. lamamoto, F. S. Vinhado. Oxidation of alkanes by iodosylbenzene (PhIO) catalysed by supported Mn(III) porphyrins: Activity and mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 23.
- [138] J. T. Groves, T. E. Nemo. Epoxidation reactions catalyzed by iron porphyrins. Oxygen transfer from iodosylbenzene *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5786.
- [139] A. J. Appleton, S. Evans, J. R. L. Smith. Allylic oxidation and epoxidation of cycloalkenes by iodosylbenzene catalysed by iron(III) and manganese(III) tetra(dichlorophenyl)porphyrin: the marked influence of ring size on the rate of allylic oxidation. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1996) 281.
- [140] M. Halma, K. A. D. Freitas Castro, C. T. Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki. Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides, *J. Catal.* 257 (2008) 233.

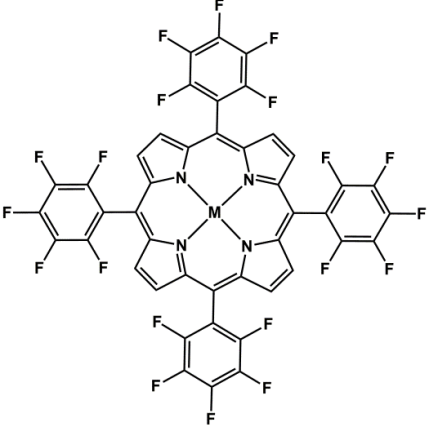
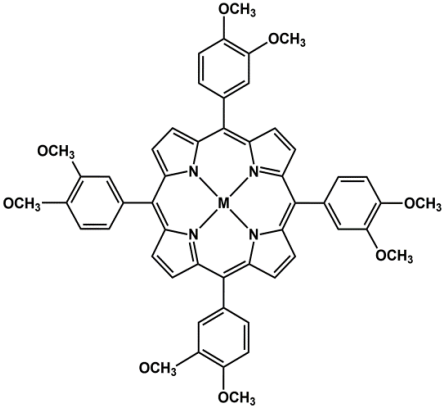
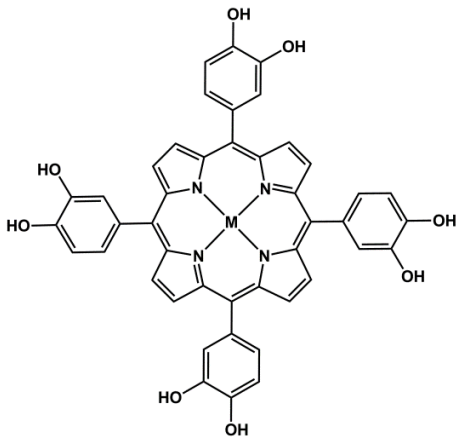
- [141] S. Nakagaki, K. A. D. F. Castro, G. M. Ucoski, M. Halma, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych. Anionic iron(III) porphyrin immobilized on/into exfoliated macroporous layered double hydroxides as catalyst for oxidation reactions, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 2329.
- [142] W. Zhang, P. Jiang, Y. Wang, J. Zhang, P. Zhang. Directing two azo-bridged covalent metalloporphyrinic polymers as highly efficient catalysts for selective oxidation, *Appl. Catal. A: Gen.* 489 (2015) 117.
- [143] W. Zhang, P. Jiang, Y. Wang, J. Zhang, J. Zheng, P. Zhang. Selective oxidation over a metalloporphyrinic metal–organic framework catalyst and insights into the mechanism of bicarbonate ion as co-catalyst, *Chem. Eng. J.* 257 (2014) 28.
- [144] S. Kim, K. Y. Lee , Y. S. Leea , H. G. Janga , J. K. Lee, S. J. Lee. Preparation and catalytic application of Mn(III)-porphyrin based micro sized porous coordination polymers, *J Porphy. Phthalocya.* 18 (2014) 579.
- [145] J. T. Groves, W. J. Kruper, R. C. Haushalter. Hydrocarbon oxidations with oxometalloporphyrinates. Isolation and reactions of a (porphinato)manganese(V) complex, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6375.
- [146] W. J. Song, M. S. Seo, S. D. George, T. Ohta, R. Song, M. Kang, T. Tosha, T. Kitagawa, E. I. Solomon, W. Nam. Synthesis, characterization, and reactivities of manganese(V)-oxo porphyrin complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1268.
- [147] K. A. D. F. Castro, S. M. G. Pires, M. A. Ribeiro, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, W. H. Schreiner, F. Wypych, J. A. S. Cavaleiro, S. Nakagaki. Manganese chlorins immobilized on silica as oxidation reaction catalysts, *J. Colloid Interface Sci.* 450 (2015) 339.
- [148] G. M. Ucoski, G. S. Machado, G. F. Silva, F. S. Nunes, F. Wypych, Shirley Nakagaki. Heterogeneous oxidation of the dye brilliant green with H₂O₂ catalyzed by supported manganese porphyrins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 408 (2015) 123.
- [149] S. Campestrini, U. Tonellato. Highly efficient cascade-oxygen-transfer from H₂O₂ to olefins mediated by halogenated carbonyl compounds and metalloporphyrins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171 (2001) 37.
- [150] P. Battioni, J. Renaud, J. F. Bartoli, D. Mansuy. Hydroxylation of alkanes by hydrogen peroxide: an efficient system using manganese porphyrins and imidazole as catalysts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 341.
- [151] A. Thellend, P. Battioni, D. Mansuy. Ammonium acetate as a very simple and efficient cocatalyst for manganese porphyrin-catalysed oxygenation of hydrocarbons by hydrogen peroxide, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1035.

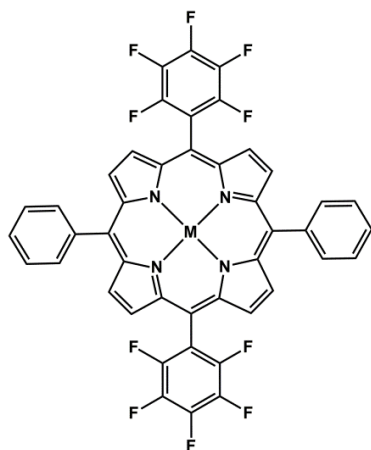
- [152] K. A. D. F. Castro, F. H. C. Lima, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, F. A. A. Paz, R. F. Mendes, S. Nakagaki. J. A. S. Cavaleiro. Synthesis, characterization and catalytic activity under homogeneous conditions of ethylene glycol substituted porphyrin manganese(III) complexes, *Inorg. Chim. Acta.* (2016) Article in press.
- [153] P. Battioni, J. P. Renaud, J. F. Bartoli, M. R. Artiles, M. Fort, D. Mansuy. Monooxygenase-like oxidation of hydrocarbons by H₂O₂ catalyzed by manganese porphyrins and imidazole: Selection of the best catalytic system and nature of the active oxygen species, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8462.
- [154] W. Nam, H J. Lee, S. Oha, C. Kimb, H. Jang. First success of catalytic epoxidation of olefins by an electron-rich iron(III) porphyrin complex and H₂O₂: imidazole effect on the activation of H₂O₂ by iron porphyrin complexes in aprotic solvent, *J. Inorg. Biochem.* 80 (2000) 219.
- [155] S. L. H. Rebelo, M. M. Pereira, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro. Mechanistic studies on metalloporphyrin epoxidation reactions with hydrogen peroxide: evidence for two active oxidative species, *J. Catal.* 234 (2005) 76.
- [156] S. L. H. Rebelo, A. R. Gonçalves, M. M. Pereira, M. M. Q. Simões, M. Graça P. M. S. Neves, José A. S. Cavaleiro. Epoxidation reactions with hydrogen peroxide activated by a novel heterogeneous metalloporphyrin catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 321.
- [157] R. Paula, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. Graça P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro. An immobilized imidazolyl manganese porphyrin for the oxidation of olefins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 404-405 (2015) 156.
- [158] S. Rayati, Z. Sheybanifard. Ultrasound promoted green oxidation of alkenes with hydrogen peroxide in the presence of iron porphyrins supported on multi-walled carbon nanotubes, *J Porphyrins. Phth.* 19 (2015) 622.
- [159] H. Xu, S. Yin, W. Zhu, Y. Song, B. Tang. Synthesis and optical properties of three novel functional polyurethanes bearing nonlinear optical chromophoric pendants with different π electron conjugation bridge structure, *Polymer.* 47 (2006) 6986.
- [160] H. Li, B. D. Freeman, O. M. Ekiner. Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers, *J. Membrane Sci.* 369 (2011) 49.
- [161] M. F. Sonnenschein. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets and Trends.* Wiley: USA (2015).
- [162] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman. Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis, 39 (2010) 1355.

- [163] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J. L. Hedrick. Synthesis of polyurethanes using organocatalysis: A perspective, *Macromolecules*. 48 (2015) 3153.
- [164] W. D. Vilar. *Química e Tecnologia de Poliuretanos*. Vilar Consultoria: Rio de Janeiro (1999).
- [165] K. A. D. F. Castro, M. Halma, G. S. Machado, G. P. Ricci, G. M. Ucoski, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki. Preparation of catalysts based on Iron(III) porphyrins heterogenized on silica obtained by the sol-gel process for hydroxylation and epoxidation reactions, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1329.

6. APÊNDICES

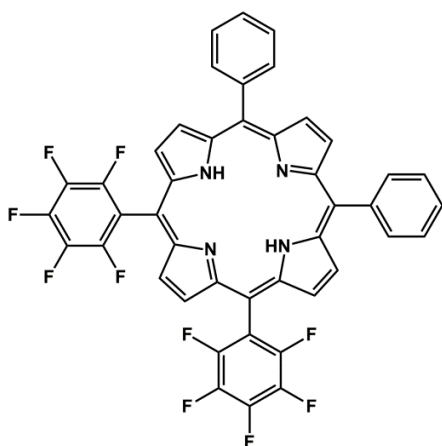
Estrutura e sigla das porfirinas sintetizadas neste trabalho (Capítulo 1).

Porfirina	Sigla
 <p>The structure shows a central metal atom (M) coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin ring. Each of the four meso positions is substituted with a pentafluorophenyl group (C₆H₂F₅).</p>	<p>H₂P1, M=2H MnP1, M=Mn(III)</p>
 <p>The structure shows a central metal atom (M) coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin ring. Each of the four meso positions is substituted with a 3,4-dimethoxyphenyl group (C₆H₃(OCH₃)₂).</p>	<p>H₂P2, M=2H MnP2, M=Mn(III)</p>
 <p>The structure shows a central metal atom (M) coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin ring. Each of the four meso positions is substituted with a 3,4-dihydroxyphenyl group (C₆H₃(OH)₂).</p>	<p>H₂P3, M=2H MnP3, M=Mn(III)</p>

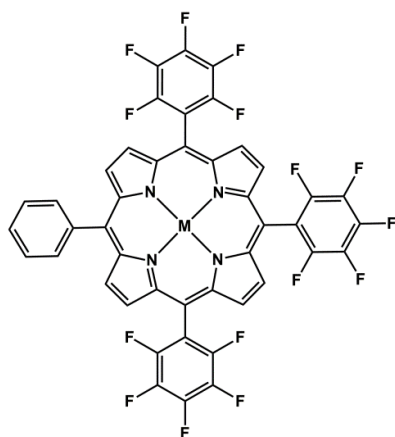


H₂P4, M=2H

MnP4, M=Mn(III)

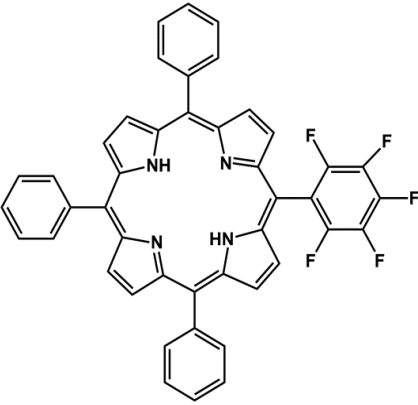
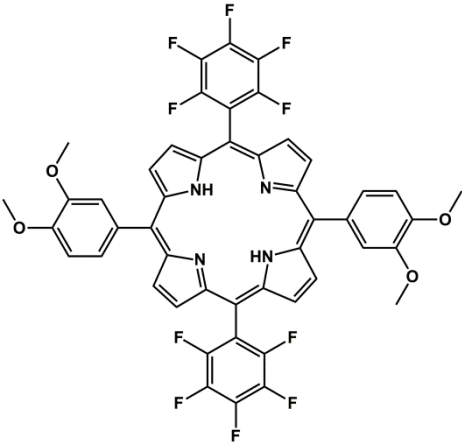
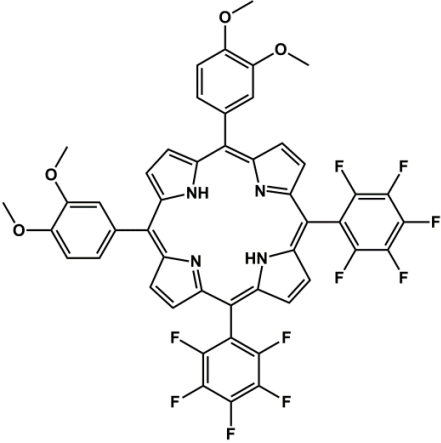


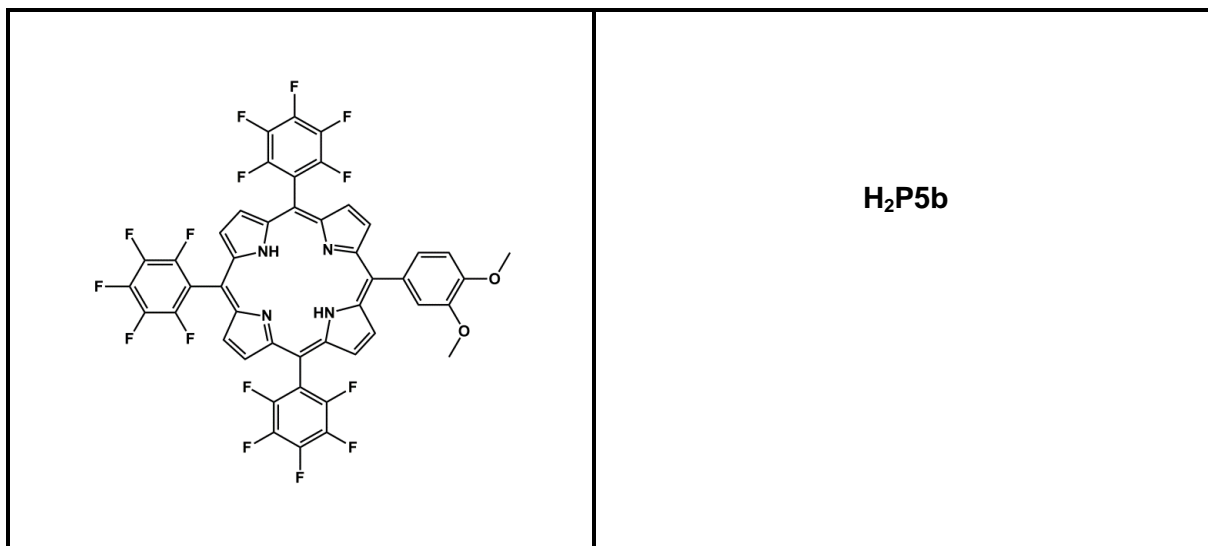
H₂P4a, M=2H



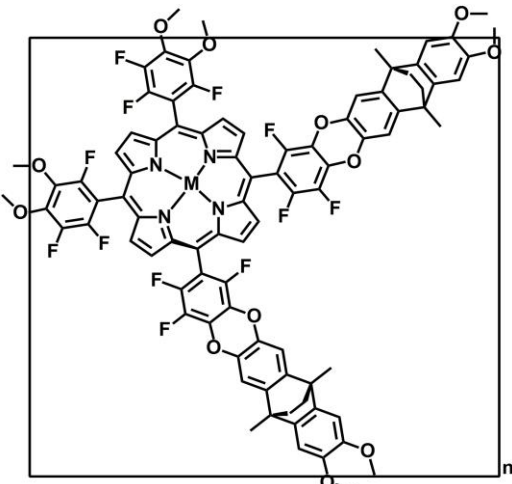
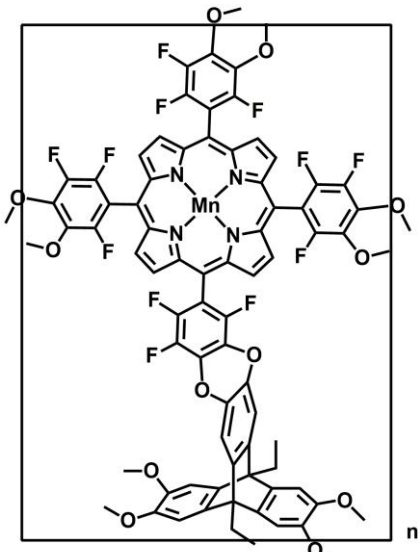
H₂P4b, M=2H

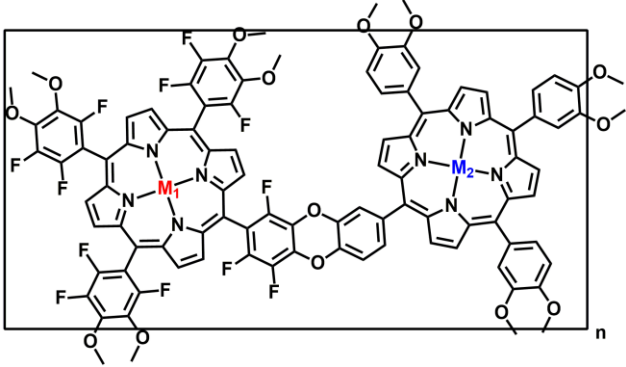
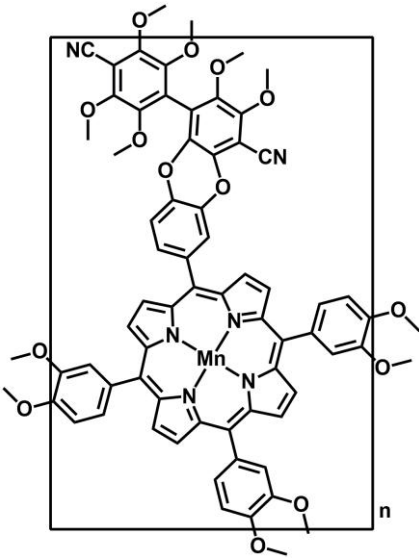
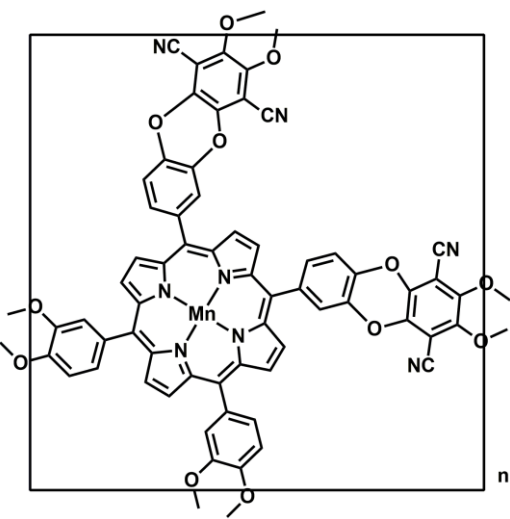
MnP4b, M=Mn(III)

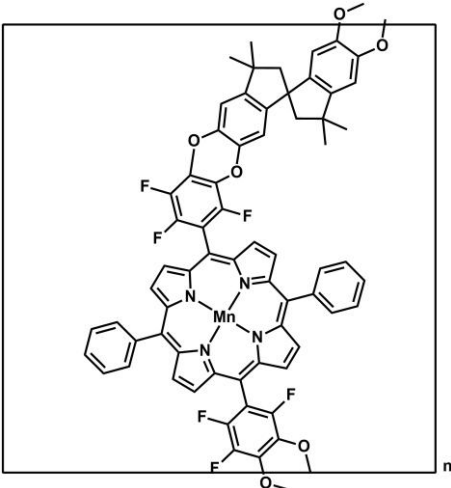
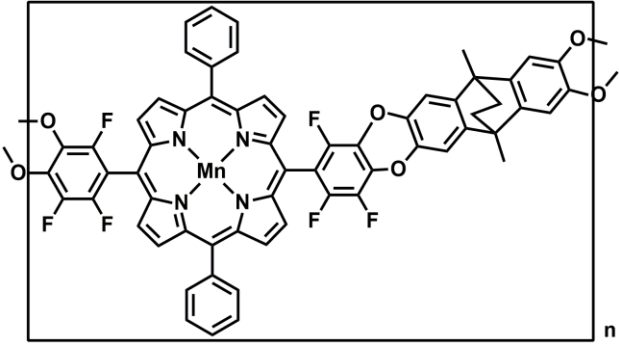
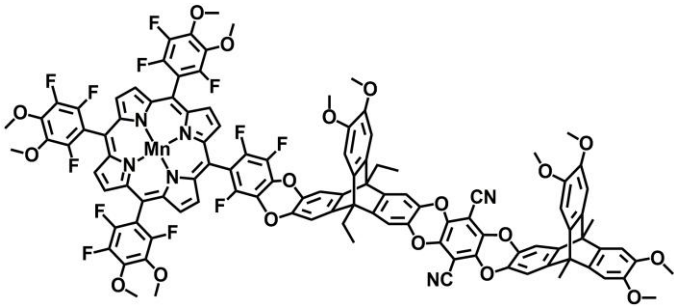
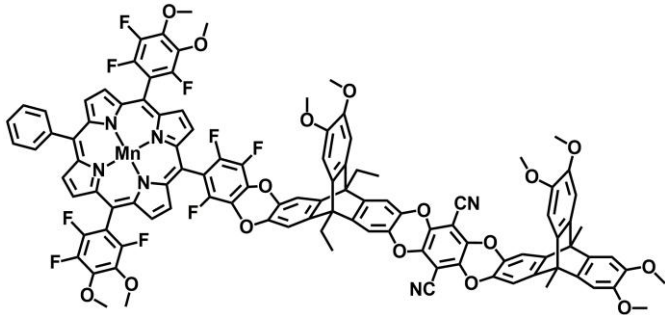
 <p>The chemical structure of H₂P4c is a porphyrin macrocycle. It features four phenyl rings attached to the meso positions. The top and bottom phenyl rings are unsubstituted. The left and right phenyl rings are substituted with a trifluoromethyl group (-CF₃) at the para position.</p>	<p>H₂P4c</p>
 <p>The chemical structure of H₂P5 is a porphyrin macrocycle. It features four 3,5-dimethoxyphenyl rings attached to the meso positions. The top and bottom rings are substituted with a trifluoromethyl group (-CF₃) at the para position. The left and right rings are substituted with two methoxy groups (-OCH₃) at the meta positions.</p>	<p>H₂P5</p>
 <p>The chemical structure of H₂P5a is a porphyrin macrocycle. It features four 3,5-dimethoxyphenyl rings attached to the meso positions. The top and bottom rings are substituted with a trifluoromethyl group (-CF₃) at the para position. The left and right rings are substituted with two methoxy groups (-OCH₃) at the meta positions.</p>	<p>H₂P5a</p>



Estrutura (unidade de repetição) e sigla dos PIMs sintetizados neste trabalho (Capítulo 2)

PIMs	Sigla
	P1A, M=2H P1AMn, M= Mn(III) P2A, M= Mn(III)
	P3A

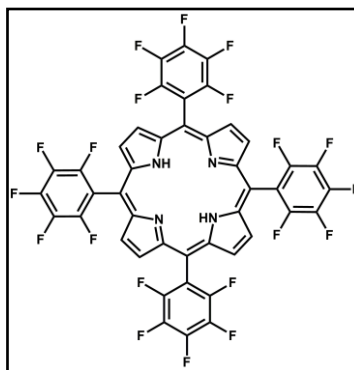
	<p>P4A, M1= 2H, M2= 2H</p> <p>P5A, M1= 2H, M2=Mn(III)</p> <p>P6A, M1= Mn(III), M2= 2H</p> <p>P7A, M1= Mn(III), M2= Mn(III)</p>
	<p>P8A</p>
	<p>P9A</p>

 <p>The structure shows a central manganese atom coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Two phenyl groups are attached to the ring. Two 2,4,6-trifluorophenyl groups are also attached, each linked via an ether bridge to a 2,2,6,6-tetramethyl-1,3-dioxane ring system. The entire structure is enclosed in a box with a subscript 'n' at the bottom right.</p>	<p>P10AMn</p>
 <p>The structure features a central manganese atom coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Two phenyl groups are attached to the ring. Two 2,4,6-trifluorophenyl groups are also attached, each linked via an ether bridge to a 2,2,6,6-tetramethyl-1,3-dioxane ring system. The entire structure is enclosed in a box with a subscript 'n' at the bottom right.</p>	<p>P11A</p>
 <p>The structure shows a central manganese atom coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Two 2,4,6-trifluorophenyl groups are attached to the ring. Two 2,2,6,6-tetramethyl-1,3-dioxane ring systems are attached to the porphyrin ring via ether bridges. The entire structure is enclosed in a box with a subscript 'n' at the bottom right.</p>	<p>P12A</p>
 <p>The structure shows a central manganese atom coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Two 2,4,6-trifluorophenyl groups are attached to the ring. Two 2,2,6,6-tetramethyl-1,3-dioxane ring systems are attached to the porphyrin ring via ether bridges. The entire structure is enclosed in a box with a subscript 'n' at the bottom right.</p>	<p>P13A</p>

7. ANEXOS

Dados referentes aos compostos sintetizados no capítulo 1

5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorfenil)porfirina: H₂P1



Fórmula molecular: C₄₄H₁₀F₂₀N₄. **¹H RMN (500 MHz; CDCl₃)** δ_H: 8,91 (s; 8H; H β); -2,88 (s; 2H; NH). **UV-VIS (CH₂Cl₂, λ_{max}, nm):** 410, 504, 538, 582, 637. **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 724, 755, 811, 922, 994, 1044, 1082, 1154, 1345, 1435-1650, 3101, 3318. **MALDI-TOF (m/z):** 973,8 [M+H]⁺.

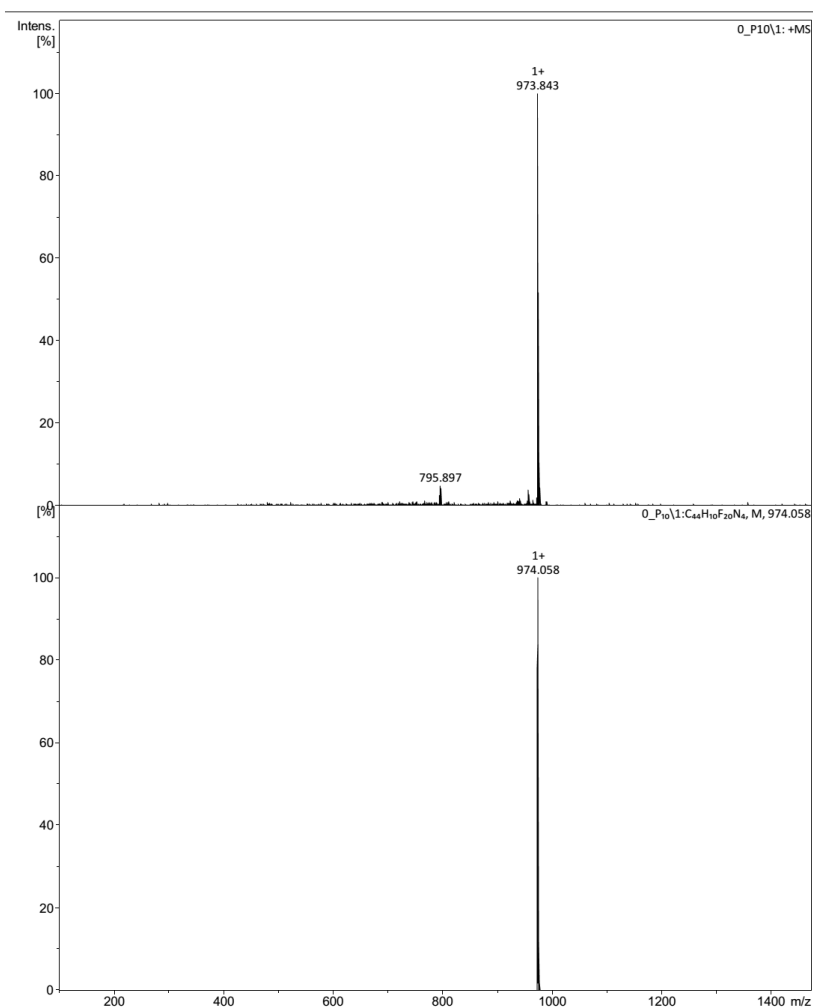
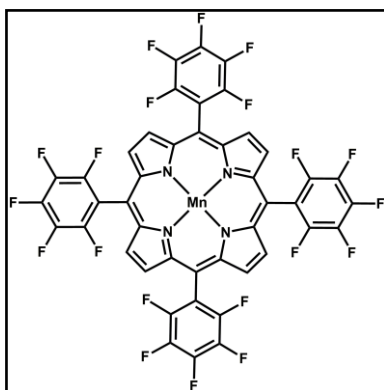


Figura A1. Espectro MALDI da porfirina H₂P1.

5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorofenil)porfirinato manganês(III): MnP1

Fórmula molecular: $C_{44}H_8F_{20}N_4Mn$. **UV-VIS (CH_2Cl_2 , λ_{max} , nm):** 363, 473, 571, 538, 763.

MALDI-TOF (m/z) 1026,9 $[M+H]^+$.

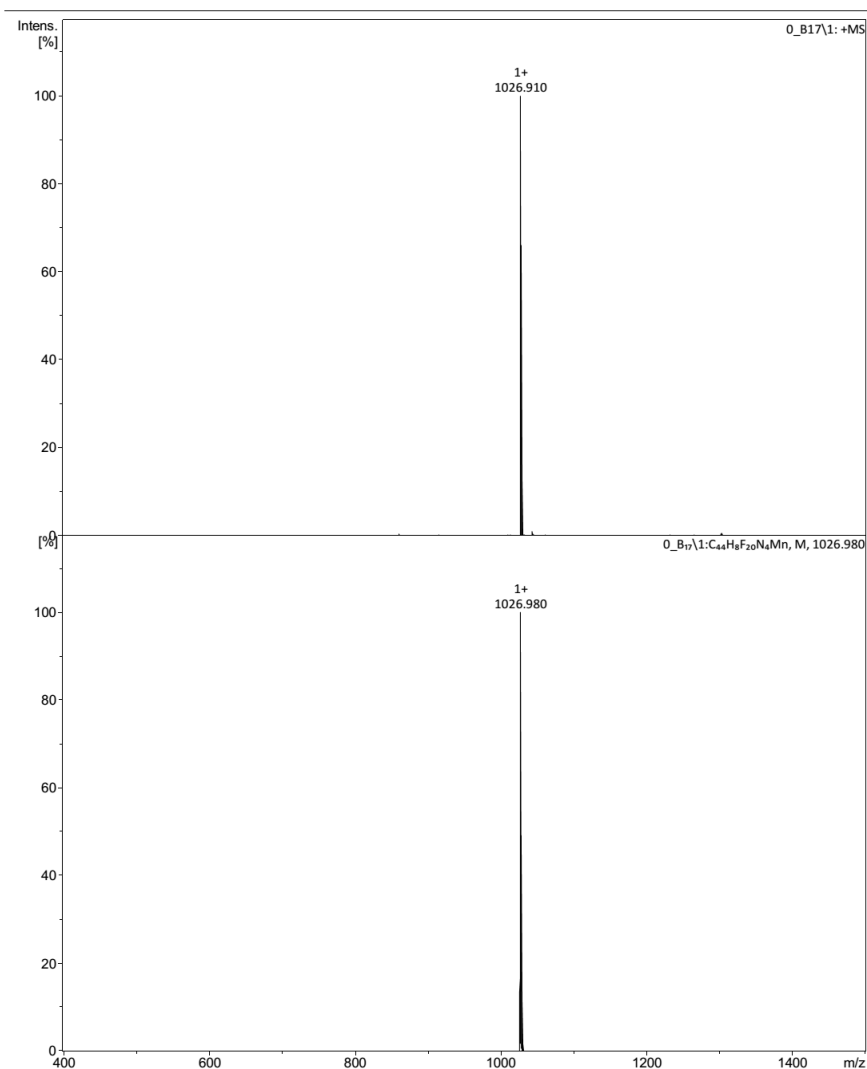
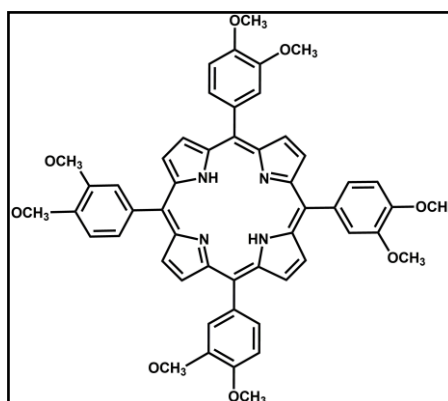


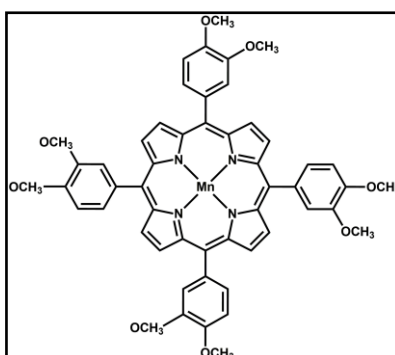
Figura A2. Espectro MALDI da metaloporfirina MnP1.

5,10,15,20-Tetrakis-(3,4-dimetoxifenil)porfirina: H₂P2

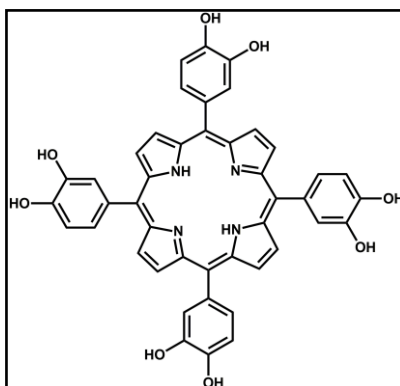


Fórmula molecular: C₅₂H₄₆N₄O₈. **¹H RMN (500 MHz; CDCl₃) δ_H:** 8,91 (s; 8H; *H* β); 7,79 (d; *J* = 2,0 Hz; 4H; *ArH*); 7,76 (dd; *J* = 8,0; 2,0 Hz; 4H; *ArH*); 7,25 (d; *J* = 8,0 Hz; 4H; *ArH*); 4,18 (s; 12H; -OCH₃); 4,00 (s; 12H; -OCH₃); -2,71 (s; 2H; *NH*). **UV-VIS (CH₂Cl₂, λ_{max}, nm):** 424, 518, 555, 594, 650. **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 722, 763, 798, 916, 975, 1024, 1131, 1249, 1350, 1462-1600, 2833, 2902, 3320. **MALDI-TOF (m/z):** 854,3 [M+H]⁺.

5,10,15,20-Tetrakis-(3,4-dimetoxifenil)porfirinato manganês (III): MnP2



Fórmula molecular: C₅₂H₄₄MnN₄O₈. **UV-VIS (CH₂Cl₂, λ_{max}, nm):** 377, 403, 473, 530, 580, 618. **MALDI-TOF (m/z):** 907,3 [M+H]⁺.

5,10,15,20-Tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirina: H₂P3

Fórmula molecular: C₄₄H₃₀N₄O₈. **¹H RMN (500 MHz; DMSO) δ_H:** 9,38 (s; 8H; -OH); 8,90 (s; 8H; H β); 7,58 (d; J = 2,2 Hz; 4H; ArH); 7,44 (dd; J = 7,9; 2,2 Hz; ArH); 7,16 (d; J = 7,9 Hz; 4H; ArH); -2,91 (s; 2H; NH); **UV-VIS (DMF, λ_{max}, nm):** 427, 520, 560, 596, 653; **FTIR-ATR (cm⁻¹):** 711, 774, 796, 927, 976, 1107, 1196, 1245, 1344, 1466-1693, 2853, 2919, 3491. **MALDI-TOF (m/z):** 741,1 [M+H]⁺.

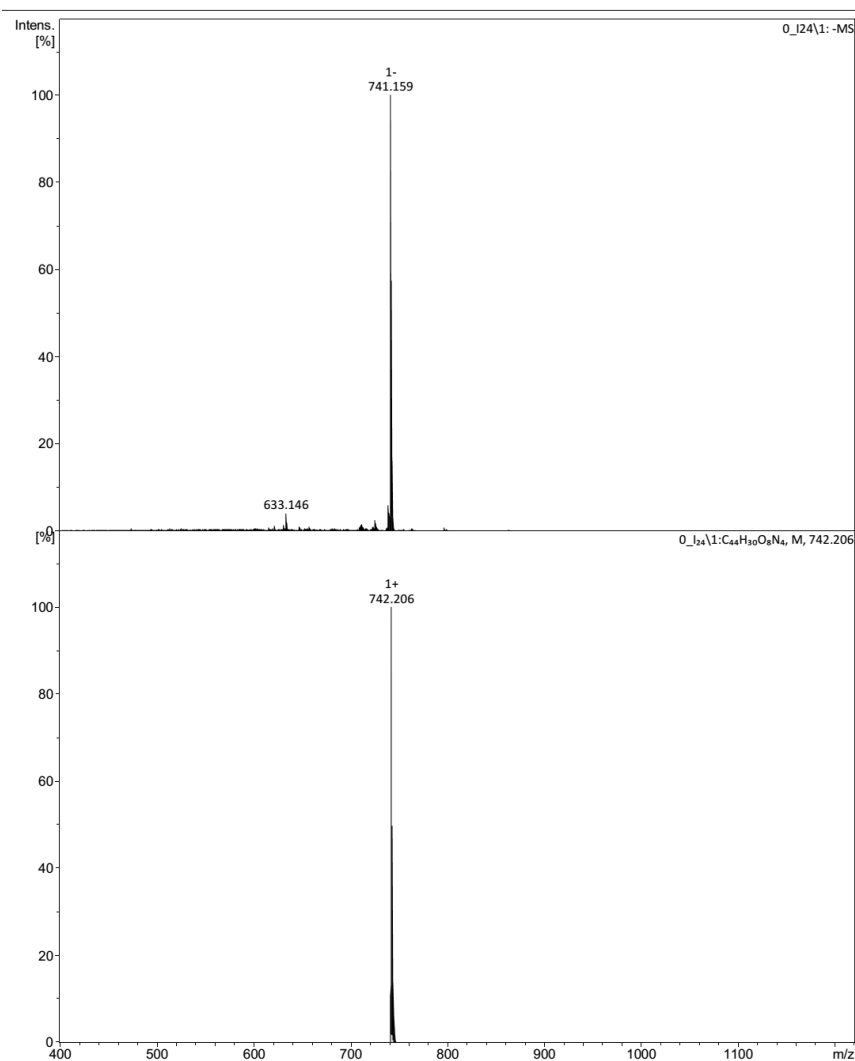
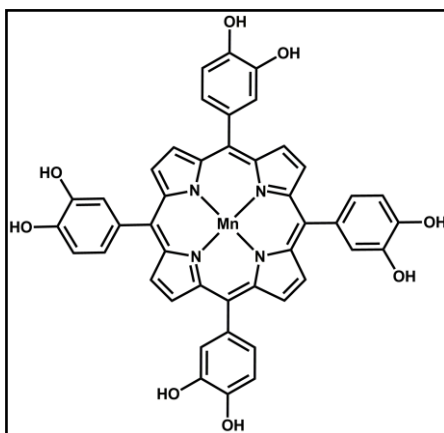


Figura A3. Espectro MALDI da porfirina H₂P3.

5,10,15,20-Tetrakis-(3,4-dihidroxifenil)porfirinato manganês(III): MnP3

Fórmula molecular: $C_{44}H_{28}N_4O_8Mn$. **UV-VIS (Methanol, λ_{max} , nm):** 383, 402, 424, 474, 522, 572, 610. **MALDI-TOF (m/z)** 794,9 $[M+H]^+$.

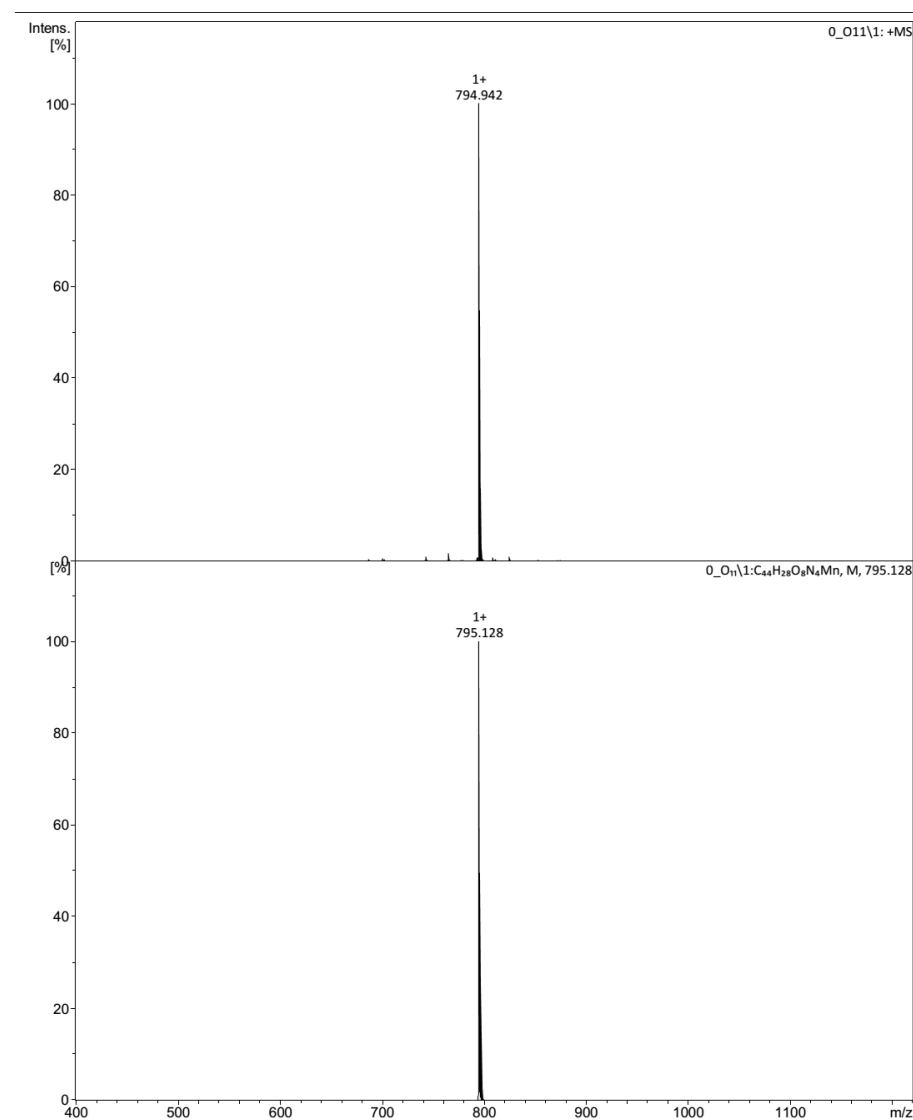


Figura A4. Espectro MALDI da metaloporfirina MnP3.

5-(pentafluorofenil) dipirrometano (1)

^1H RMN (CDCl_3) δ , ppm: 8,16 (s; 2H; *NH* pirrol); 6,76 (m; 2H; *CH* pirrol); 6,19 (q; 2H; *CH* pirrol); 6,05 (m; 2H; *CH* pirrol); 5,93 (s; 1H; *CH meso*).

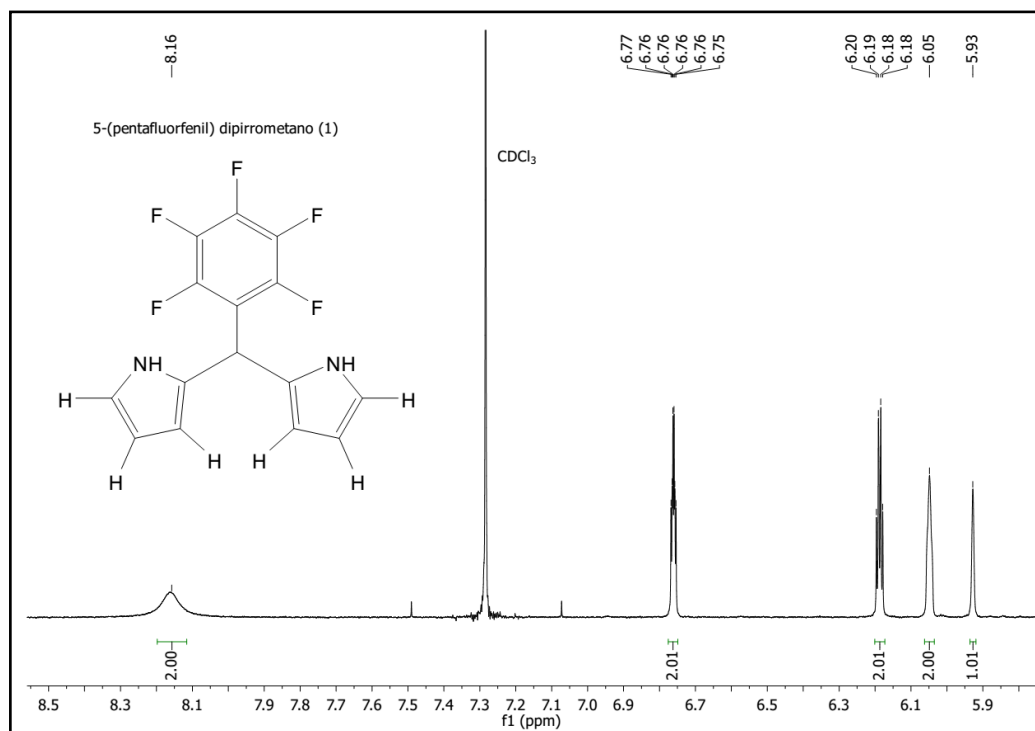


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) para o 5-(pentafluorofenil)dipirrometano (1).

^{13}C RMN(CDCl_3) δ , ppm: 33,1; 107,6; 108,7; 118,1; 128,1.

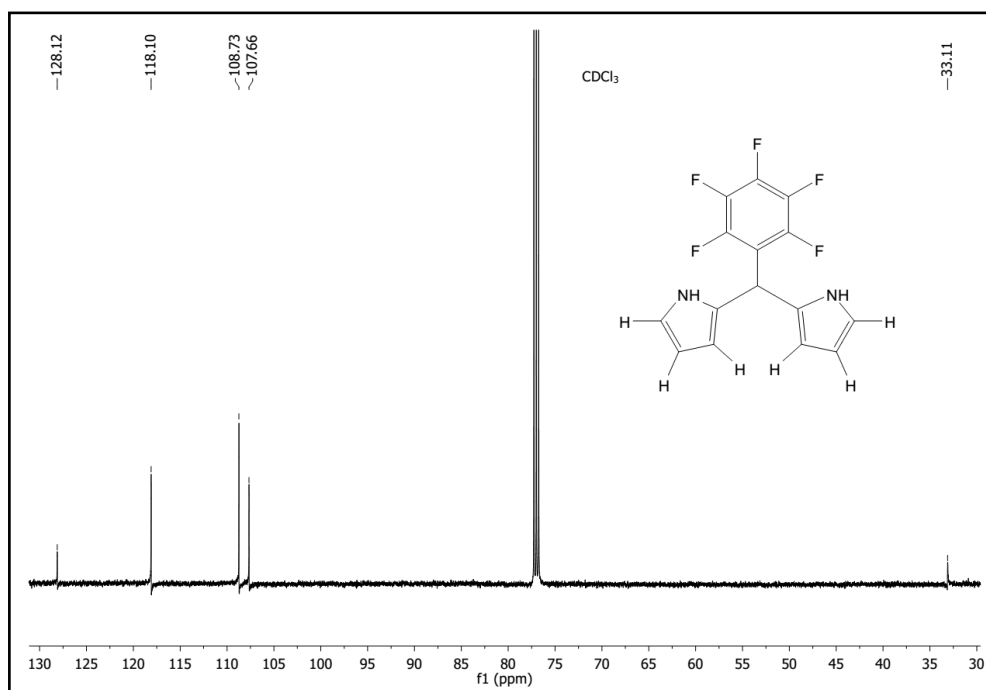


Figura A6. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para o 5-(pentafluorofenil)dipirrometano (1).

5-(3,4 dimetoxifenil) dipirrometano (2)

^1H RMN (CDCl_3) δ , ppm: 7,95 (s; 2H; NH pirrol); 6,85 (d; 1H; ArH); 6,78 (m; 2H; ArH); 6,73-6,73 (m; 2H; CH pirrol); 6,19 (m; 2H; CH pirrol); 5,97 (m; 2H; CH pirrol); 5,46 (s; 1H; CH meso); 3,90 (s; 3H; $-\text{OCH}_3$); 3,83 (s; 3H; $-\text{OCH}_3$).

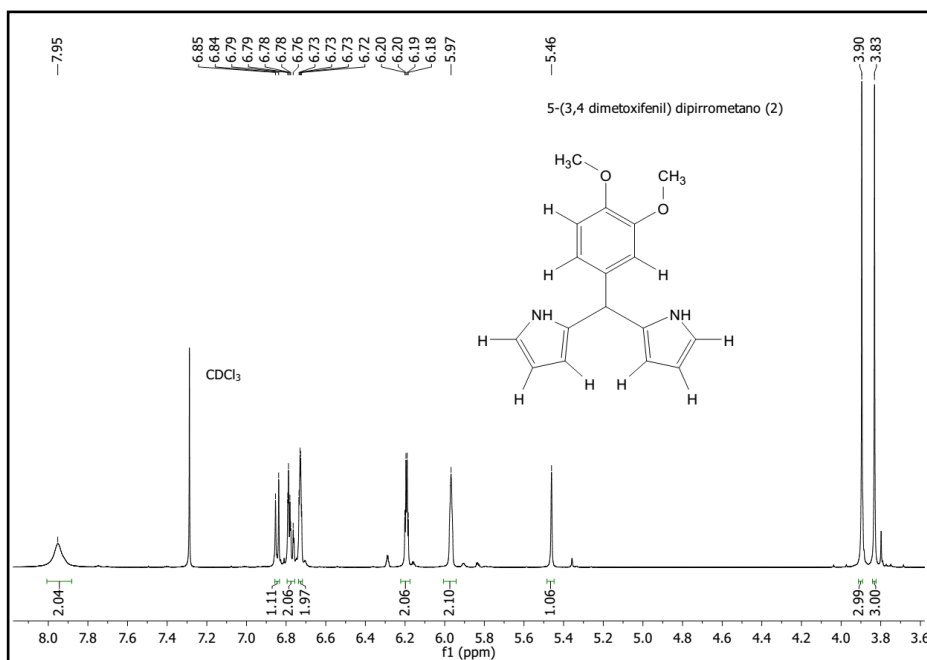


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H para o 5-(3,4 dimetoxifenil)dipirrometano (2).

^{13}C RMN (CDCl_3) δ , ppm: 43,6; 55,8; 55,9; 107,1; 108,5; 111,2; 111,8; 117,1; 120,3; 132,6; 134,6; 148,0; 149,1.

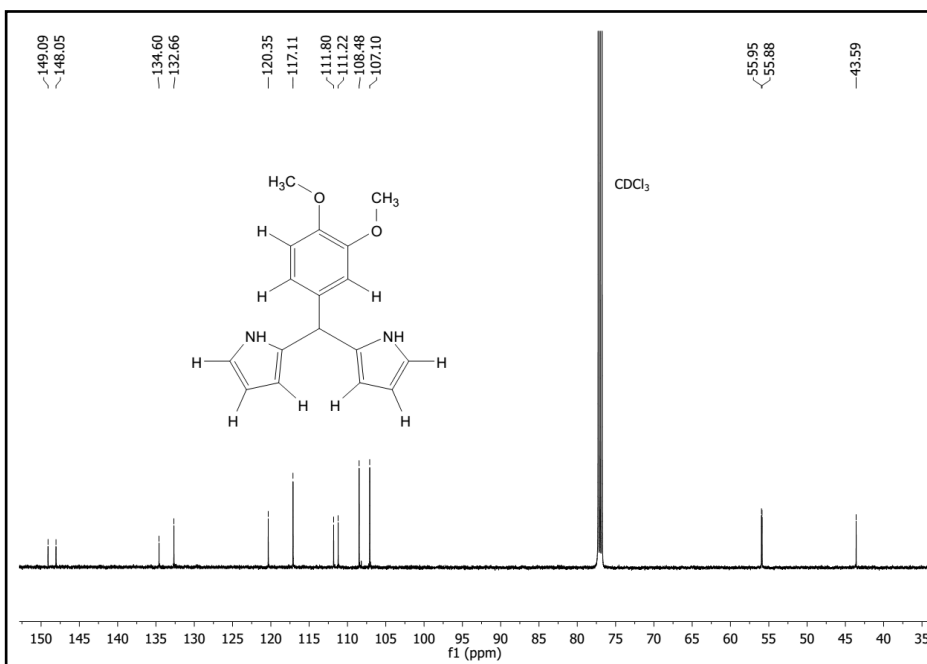
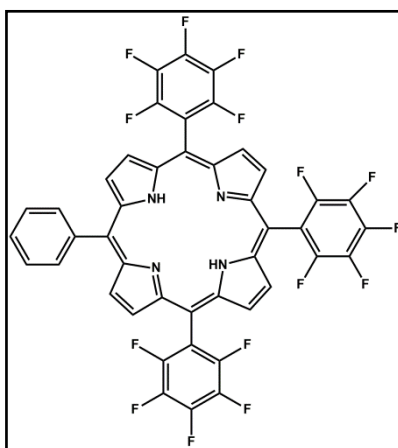


Figura A8. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para o 5-(3,4 dimetoxifenil)dipirrometano (2).

5,10,15-tris-(pentafluorfenil)-20-(fenil)porfirina, tris-AB₃ (H₂P4b)



Fórmula molecular: C₄₄H₁₅F₁₅N₄. **¹H RMN (500 MHz; CDCl₃) δ_H:** 8,96-8,95 (d; 2H; *H* β); 8,89-8,86 (q; 4H; *H* β); 8,79-8,78 (d; 2H; *H* β); 8,25-8,22 (m; 2H; *ArH*); 7,86-7,80 (m; 3H; *ArH*); -2,81 (s; 2H; *NH*). **UV-VIS (CH₂Cl₂, λ_{max}, nm):** 413, 508, 540, 584, 637. **MALDI-TOF (m/z)** 883,9 [M+H]⁺.

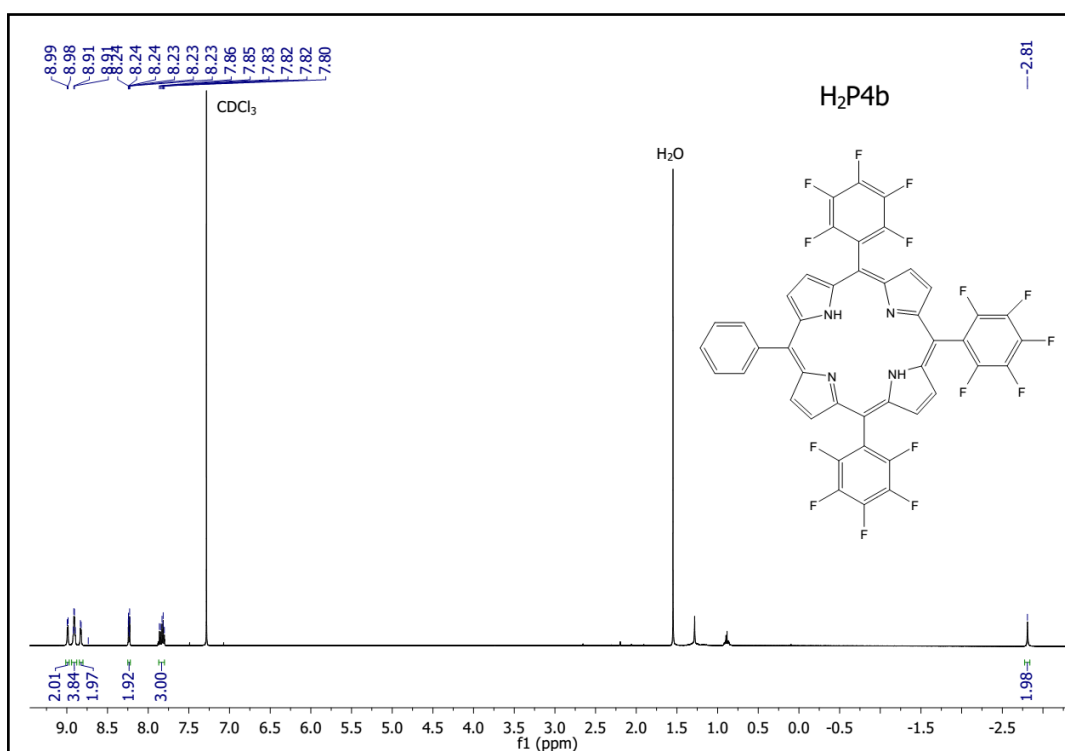
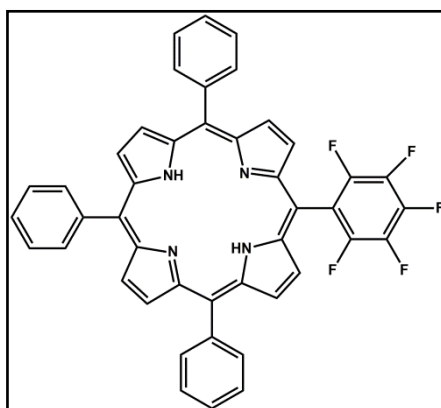


Figura A9. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) para a porfirina H₂P4b.

5-(pentafluorfenil)-10,15,20-(trifenil)porfirina, A₃B (H₂P4c)

Fórmula molecular: C₄₄H₂₅F₅N₄. **¹H RMN (500 MHz; CDCl₃) δ_H:** 8,96-8,95 (d; 2H; *H* β), 8,89-8,86 (q; 4H; *H* β); 8,79-8,78 (d; 2H; *H* β); 8,25-8,22 (m; 6H; *ArH*); 7,84-7,76 (m; 9H; *ArH*); -2,72 (s; 2H; *NH*). **UV-VIS (CH₂Cl₂, λ_{max}, nm):** 415, 512, 546, 587, 641. **MALDI-TOF (m/z)** 704,1 [M+H]⁺.

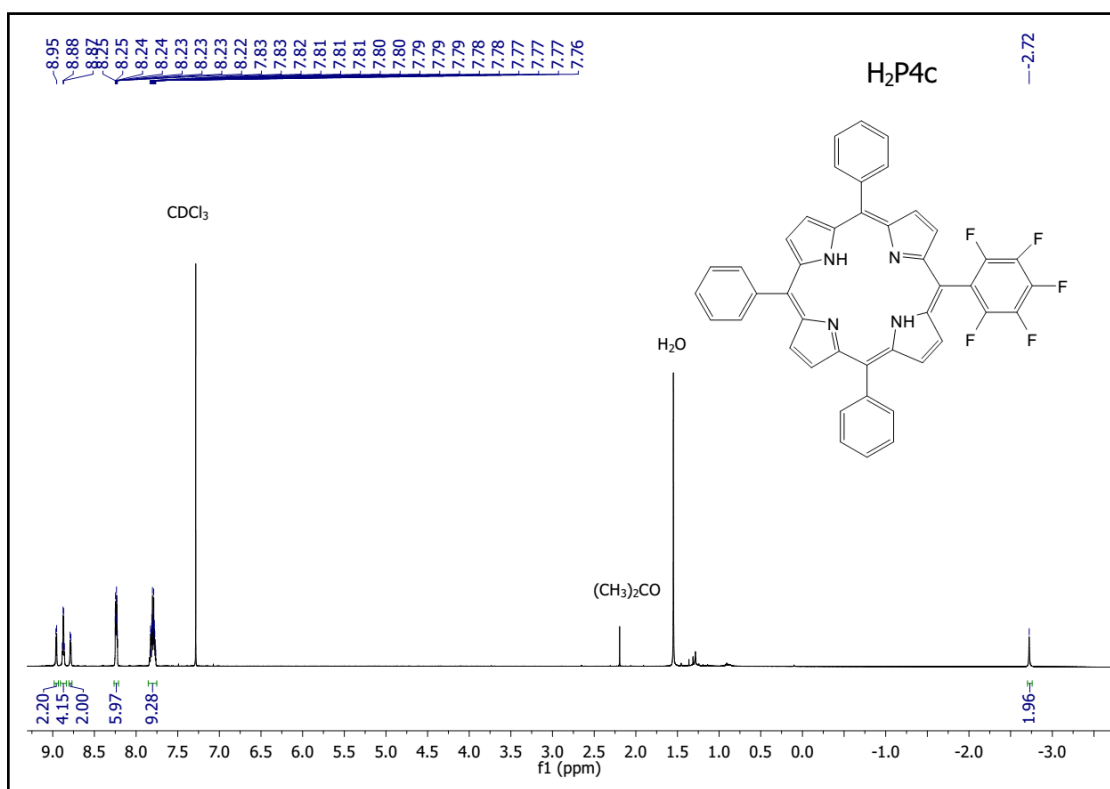
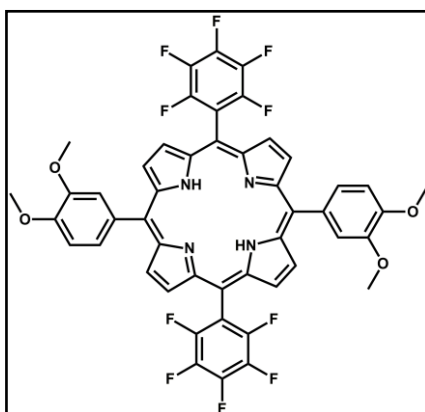
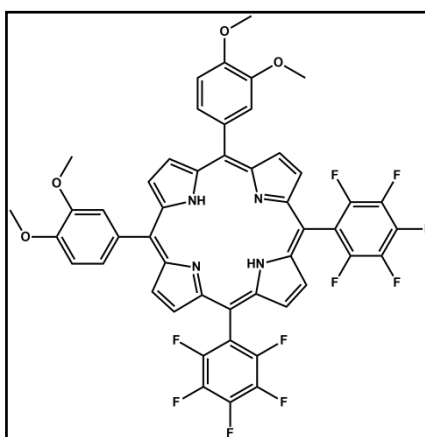


Figura A10. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) para a porfirina H₂P4c.

trans-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4 dimetoxifenil)porfirina, trans-A₂B₂ (H₂P5)

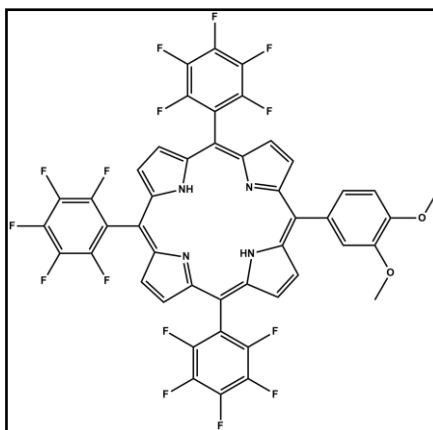
Fórmula molecular: C₄₈H₂₈F₁₀N₄O₄. **Análise elementar (%):** C=63,03; H=3,09; N=6,12; encontrado: C=62,97; H=3,18; N=5,73. **¹H RMN (500 MHz; CDCl₃) δ_H:** 9,04-9,03 (d; 4H; *J*= 4,8 Hz; *H* β); 8,81-8,82 (d; 4H; *J*= 4,8 Hz; *H* β); 7,80-7,78 (m; 4H; *ArH*); 7,32-7,30 (d; 2H; *J*=7,9Hz; *ArH*); 4,22 (s; 6H; -OCH₃); 4,03 (s; 6H; -OCH₃); -2,78 (s; 2H; *NH*). **UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max/nm} (log ε):** 422 (5,34), 512 (4,16), 548 (3,68), 588 (3,67) e 644 (3,43). **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3321, 3116, 2933, 1517, 1496, 1479, 1465, 1440, 1406, 1353, 1346, 1319, 1257, 1237, 1166, 1139, 1076, 1041, 1027, 987, 923, 919, 813, 802, 779, 756, 734. **MALDI-TOF (m/z):** 914.1 [M+H]⁺.

cis-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4 dimetoxifenil)porfirina, cis-A₂B₂ (H₂P5a)

Fórmula molecular: C₄₈H₂₈F₁₀N₄O₄. **Análise elementar (%):** C=63,03; H=3,09; N=6,12. encontrado: C=63,13; H=3,18; N=5,72. **¹H RMN δ, ppm (CDCl₃):** 9,04-9,03 (d; 2H; *J*= 4,8 Hz, *H* β); 8,95 (s; 2H; *H* β); 8,87 (s; 2H; *H* β); 8,78-8,79 (d; 2H; *J*= 4,8 Hz; *H* β); 7,80-7,76 (m; 4H; *ArH*); 7,31-7,29 (d; 2H; *J*=8,1 Hz; *ArH*); 4,21 (s; 6H; -OCH₃); 4,03 (s; 6H; -OCH₃); -2,70

(s; 2H; NH). **UV-VIS (CH₂Cl₂):** $\lambda_{\max/\text{nm}}$ (log ϵ): 420 (5,26), 514 (4,03), 550 (3,52), 588 (3,56) e 642 (3,21). **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3321, 3105, 2931, 1515, 1498, 1479, 1463, 1440, 1404, 1350, 1321, 1257, 1238, 1166, 1139, 1120, 1081, 1041, 1027, 987, 918, 865, 802, 761, 742 **MALDI-TOF (m/z):** 914.1 [M+H]⁺.

5,10,15-tris-(pentafluorfenil)-20-(3,4 dimetoxifenil)porfirina, tris-AB₃ (H₂P5b)



Fórmula molecular: C₄₆H₁₉F₁₅N₄O₂. **Análise elementar (%):** C=58,49; H=2,03; N=5,93. encontrado: C=57,06; H=1,84; N=5,68. **¹H RMN δ , ppm (CDCl₃):** 9,06-9,05 (d; 2H; J = 4.8 Hz; $H \beta$); 8,90 (m; 4H; $H \beta$); 8,83-8,82 (d; 2H; J = 4,8 Hz; β); 7,79-7,77 (m; 2H; ArH); 7,30-7,32 (d; 1H; J = 8.0; ArH); 4,22 (s; 3H; -OCH₃); 4,03 (s; 3H; -OCH₃); -2,79 (s; 2H; NH). **UV-VIS (CH₂Cl₂):** $\lambda_{\max/\text{nm}}$ (log ϵ): 416 (5,40), 510 (4,30), 544 (3,71), 586 (3,90) e 638 (3,30). **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3321, 3107, 2933, 1517, 1498, 1483, 1467, 1438, 1402, 1352, 1342, 1319, 1257, 1240, 1166, 1143, 1078, 1058, 1045, 1027, 989, 925, 918, 802, 756, 736. **MALDI-TOF (m/z):** 944.1 [M+H]⁺.

Dados referentes à elucidação da estrutura cristalina da *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4 dimetoxifenil)porfirina H₂P5.

Tabela A1. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para o composto *trans*-5,15-bis-(pentafluorfenil)-10,20-bis-(3,4 dimetoxifenil)porfirina (H₂P4).

Identification code	<i>trans</i> -5,15-bis-(pentafluorophenyl)-10,20-bis-(3,4 dimethoxyphenyl)porphyrin (H ₂ P1)
Empirical formula	C ₅₀ H ₃₀ Cl ₆ F ₁₀ N ₄ O ₄
Formula weight	1153.48
Temperature/K	100
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	13.948(3)
b/Å	15.6771(17)
c/Å	11.2006(16)
α/°	90
β/°	109.177(18)
γ/°	90
Volume/Å ³	2313.2(7)
Z	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1.656
μ/mm ⁻¹	0.430
F(000)	1164.0
Crystal size/mm ³	0.1 × 0.01 × 0.01
Radiation	Zr- Kα (λ = 0.6889)
2θ range for data collection/°	2.996 to 40.268
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -11 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	8341
Independent reflections	2340 [R _{int} = 0.0857, R _{sigma} = 0.0726]
Data/restraints/parameters	2340/84/336
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indexes [I >= 2σ(I)]	R ₁ = 0.0725, wR ₂ = 0.1897
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1160, wR ₂ = 0.2565
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.85/-0.82

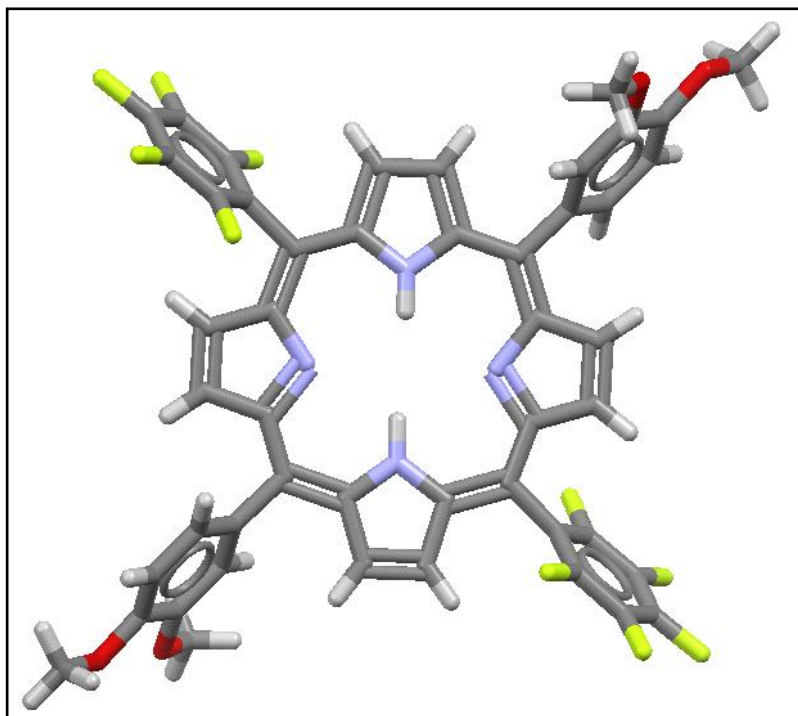


Figura A11. Estrutura obtida para a H₂P5 utilizando-se os dados cristalográficos apresentados anteriormente.