

MATILTE HALMA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERROPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM
HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES: ESTUDO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS
DE IMOBILIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA**

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

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki - UFPR

Co-orientador:

Prof. Dr. Fernando Wypych - UFPR

Colaboradora:

Sueli Maria Drechsel - UFPR

CURITIBA

2004

A DEUS

Por nunca ter me deixado nos momentos difíceis
e por permitir que eu chegasse até aqui.

Aos meus pais Paulo (in memoriam)
e Helena e demais familiares.

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Shirley Nakagaki, não só pela sua orientação e dedicação ao trabalho, mas principalmente pela oportunidade, paciência, incentivo e sincera amizade.

Ao Prof. Fernando Wypych pelas sugestões e discussões durante a realização do meu trabalho e principalmente pela doação de alguns suportes utilizados.

À Prof^ª. Sueli M. Drechsel, pela amizade e disposição em ajudar.

Aos alunos Flávio Luiz Benedito e Alesandro Bail, pela síntese de porfirinas e amizade.

À família Iankilevich: Léa, Liana, Patty e Idel por me apoiarem desde o início da graduação.

Ao Geraldo Roberto Friedermann, pela obtenção e discussão dos espectros de RPE e apoio diário desde a iniciação científica.

Ao Gregório Guadalupe Garbajal Arízaga, pelas análises de raios-X.

À Prof^ª. Adélia A. S. Teixeira, pela orientação no programa de monitoria durante a minha graduação e especial amizade.

Aos professores do laboratório de bioinorgânica: Stela Maris Romanowski, Fábio Souza Nunes e principalmente a professora Jaísa Fernandes Soares, pela simpatia e disposição em ajudar.

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

Aos funcionários da biblioteca de Exatas –UFPR pelo préstimo e carinho.

Aos colegas do meu grupo do laboratório de Bioinorgânica: Clóvis, Kely, Fábio e Guilherme.

Aos colegas que já não trabalham mais no laboratório de Bioinorgânica, mas que me ajudaram principalmente no meu trabalho de iniciação científica: Flávio, André, Adelir, Angelita, Renata, Maurício, Luciana e Amanda.

A todos os integrantes do Laboratório de Bioinorgânica, pela ótima convivência.

Aos amigos de turma Fábio Ricardo Bento e Luciana Valentina Miranda, pelo apoio e grande amizade desde o início da graduação.

As amigas Dayane Mey Reis e Silvana T. Castaman, que além de colegas de bancada, a cada dia presenteiam-me com sua agradável companhia.

À Alessandra Emanuele Tonietto pelo apoio e nova amizade.

Aos órgãos Pronex, Fundação Araucária, UFPR, PADCT e CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | ix |
| LISTA DE FIGURAS..... | xi |
| LISTA DE TABELAS..... | xiii |
| RESUMO..... | xiv |
| ABSTRACT..... | xvi |
| I - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| I.1 - PORFIRINAS..... | 2 |
| I.1.1 - Definição e nomenclatura..... | 2 |
| I.1.2 - Metação e caracterização das porfirinas..... | 6 |
| I.1.3 - O citocromo P-450 e as porfirinas sintéticas..... | 7 |
| I.1.4 - Catálise biomimética..... | 9 |
| I.2 - SUPORTES INORGÂNICOS..... | 12 |
| I.2.1 - Hidróxidos duplos lamelares..... | 12 |
| II - OBJETIVOS..... | 15 |
| II.1 - Objetivo geral..... | 15 |
| II.2 - Objetivos específicos..... | 15 |
| III - JUSTIFICATIVA..... | 16 |
| IV- MATERIAIS E MÉTODOS..... | 17 |
| IV.1 - Reagentes e solventes..... | 17 |
| IV.2 - Aparelhagem e técnicas utilizadas..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| IV.3 - Processos experimentais..... | 21 |
| IV.3.1 - Metalação das porfirinas base livre H ₂ (TSPP), H ₂ (TDFSP) e H ₂ (TCFSPP)..... | 21 |
| IV.3.2 - Determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) das porfirinas e metaloporfirinas..... | 21 |
| IV.3.3 - Inserção do ânion glicinato entre as lamelas do HDL..... | 22 |
| IV.3.4 - Imobilização de metaloporfirinas no HDL..... | 22 |
| IV.3.4.1 - Imobilização de diferentes ferroporfirinas no HDL por troca iônica direta.. | 22 |
| IV.3.4.2 - Imobilização de Fe(TSPP) e Fe(TDFSP) por síntese direta do HDL..... | 23 |
| IV.3.4.3 - Imobilização de Fe(TSPP) e Fe(TDFSP) no HDL obtido por reestruturação do ODL..... | 24 |
| IV.3.4.4 - Esfoliação de HDL _{GLY} por adição de formamida e imobilização das ferroporfirinas Fe(TDFSP) e Fe(TCFSP)..... | 25 |
| IV.3.5 - Processos catalíticos..... | 25 |
| V - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 28 |
| V.1 - Metalação de porfirinas com Fe(III)..... | 28 |
| V.1.2 - Purificação das ferroporfirinas..... | 30 |
| V.2 - Processos de imobilização..... | 31 |
| V.2.1 - Imobilização de diferentes metaloporfirinas no HDL utilizando a troca iônica direta..... | 31 |
| V.2.1.1 - Estudo comparativo da imobilização de ferroporfirinas neutras e aniônicas no suporte HDL pelo processo de troca iônica direta..... | 32 |
| V.2.1.2 - Caracterização dos sólidos obtidos..... | 33 |
| V.2.1.2.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos..... | 33 |
| V.2.1.2.2 - Espectroscopia eletrônica..... | 34 |
| V.2.1.2.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)..... | 36 |
| V.2.1.2.4 - Difratomia de raios-X (pó)..... | 37 |
| V.2.2 - Imobilização de Fe(TSPP) e Fe(TDFSP) por síntese direta do HDL..... | 39 |
| V.2.2.1 - Caracterização dos sólidos obtidos..... | 39 |
| V.2.2.1.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos..... | 39 |
| V.2.2.1.2 - Espectroscopia eletrônica..... | 39 |

| | |
|---|----|
| V.2.2.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)..... | 40 |
| V.2.2.1.4 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)..... | 41 |
| V.2.2.1.5 - Difratomia de raios-X (pó)..... | 42 |
| V.2.3 - Imobilização de Fe(TSPP) e Fe(TDFSP) por reestruturação das lamelas..... | 43 |
| V.2.3.1 - Caracterização dos sólidos obtidos..... | 44 |
| V.2.3.1.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos..... | 44 |
| V.2.3.1.2 - Espectroscopia eletrônica..... | 44 |
| V.2.3.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)..... | 44 |
| V.2.3.1.4 - Difratomia de raios-X (pó)..... | 45 |
| V.2.4 - Esfoliação do HDL _{GLY} e imobilização de Fe(TDFSP) e Fe(TCFSP)..... | 45 |
| V.2.4.1 - Caracterização dos sólidos obtidos..... | 47 |
| V.2.4.1.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos..... | 47 |
| V.2.4.1.2 - Espectroscopia eletrônica..... | 47 |
| V.2.4.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)..... | 48 |
| V.2.4.1.4 - Difratomia de raios-X (pó)..... | 48 |
| V.3 - Comparação dos sólidos obtidos a partir dos diferentes processos de imobilização no HDL..... | 49 |
| V.3.1 - Sistemas FePor/HDL e FePor/ODL (itens V.2.1 e V.2.3)..... | 49 |
| V.3.2 - Sistema FePor/ZnAl (item V.2.2)..... | 50 |
| V.3.3 - Sistema FePor/HDL _{GLY} (item V.2.4)..... | 50 |
| V.4 - Processos catalíticos..... | 51 |
| V.4.1 - Reações de oxidação do cicloexano..... | 51 |
| V.4.2 - Reações de oxidação do cicloocteno..... | 52 |
| V.4.3 - Reações de oxidação do heptano..... | 52 |
| V.4.4 - Condições de reação..... | 53 |
| V.4.5 - Estudo do tempo ideal de reação utilizando os sistemas FePor/HDL..... | 54 |
| V.4.6 - Catalisadores Fe(TSPP)/HDL, Fe(TSPP)/ODL e Fe(TSPP)/ZnAl..... | 56 |
| V.4.7 - Catalisadores Fe(TDFSP)/HDL, Fe(TDFSP)/ODL e Fe(TSPP)/ZnAl..... | 57 |
| V.4.8 - Catalisadores Fe(TDFSP)/HDL _{GLY} e Fe(TCFSP)/HDL _{GLY} | 60 |
| V.4.8.1 - Reutilização dos catalisadores..... | 65 |

VI- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....69

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....72

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|---------------------------------|---|
| CH ₃ CN | acetonitrila |
| ccd | cromatografia em camada delgada |
| CG | cromatografia gasosa |
| CH ₂ Cl ₂ | diclorometano |
| DMF | N,N'-dimetilformamida |
| FePor | ferroporfirina |
| Fe(TPP)Cl | cloreto de <i>meso</i> tetrakisfenilporfirina de Fe(III) |
| Fe(TCPP)Cl | cloreto de <i>meso</i> tetrakis-carboxifenilporfirina de Fe (III) |
| Fe(TPFPP)Cl | cloreto de <i>meso</i> tetrakis-pentafluorfenilporfirina de Fe (III) |
| HDL _{GLY} | hidróxido duplo lamelar contendo ânions glicinato |
| HDL-CO ₃ | hidróxido duplo lamelar contendo ânions carbonato |
| M | metal de transição |
| M ²⁺ | íon metálico bivalente |
| M ³⁺ | íon metálico trivalente |
| MeOH | metanol |
| Na ₄ [Fe(TSPP)Cl] | cloreto de <i>meso</i> tetrakis-4-sulfonatofenilporfirina tetra-sódica de Fe (III) |
| Na ₄ [Fe(TDFSPP)Cl] | cloreto de <i>meso</i> tetrakis-2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina tetra-sódica de Fe (III) |
| Na ₄ [M(TCFSP)Cl] | cloreto de <i>meso</i> tetra-2,6-cloro-fluor-3-sulfonatofenilporfirina tetra-sódica de Fe (III) |
| ODL | óxido duplo lamelar |
| ol | ciclohexanol |
| ona | cicloexanona |
| PhIO | iodosilbenzeno |
| PhI | iodobenzeno |
| P-450 | citocromo P-450 |
| RPE | ressonância paramagnética eletrônica |

| | |
|--------|---|
| TON | número de turnover (n^0 de mols dos produtos/ n^0 mols do catalisador utilizado) |
| UV-Vis | espectrofotometria na região do ultra-violeta visível |
| ZnAl | HDL obtido pelo método de síntese direta |

Obs: para simplificar, os contra-íons das porfirinas deste trabalho serão omitidos.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura bidimensional do anel porfirínico..... | 3 |
| Figura 2 - Estrutura da $H_2(TPP)$ (tetrafenilporfirina) – porfirina de 1 ^a geração..... | 4 |
| Figura 3 - Estrutura da $H_2(TDFPP)$ (tetra-2,6-difluorfenilporfirina) – porfirina de 2 ^a geração..... | 5 |
| Figura 4 - Estrutura da $H_2(TDFPF_8P)$ (tetra-2,6-difluorfeniloctafluorporfirina) – porfirina de 3 ^a geração..... | 5 |
| Figura 5 - Exemplos de reações catalisadas por monooxigenases dependentes do citocromo P-450..... | 8 |
| Figura 6 - Ciclo catalítico simplificado para hidroxilação de alcanos por O_2 (ou doador de átomos de oxigênio AO) e citocromo P-450..... | 9 |
| Figura 7 - Estrutura esquemática das lamelas dos hidróxidos duplos lamelares (HDL): (a) visão lateral e (b) visão superior..... | 14 |
| Figura 8 - Estrutura das ferroporfirinas utilizadas neste trabalho..... | 15 |
| Figura 9 - Espectros de absorção na região do UV-Vis da $H_2(TSPP)$ base livre, em MeOH e metalada, em acetona..... | 29 |
| Figura 10 - Representação esquemática do processo de intercalação de porfirinas no HDL..... | 32 |
| Figura 11 - Espectros eletrônicos, efetuados em emulsão de óleo nujol, dos sólidos contendo diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL pelo processo de troca iônica..... | 35 |
| Figura 12 - Espectros de RPE de sólidos registrados a temperatura ambiente..... | 37 |
| Figura 13 - Difractogramas de raios-X (pó) das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL..... | 38 |
| Figura 14 - Espectros de absorção no UV-Vis, em emulsão de óleo Nujol, das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL..... | 40 |
| Figura 15 - Espectro de RPE da $Fe(TDFSPP)$, efetuados a temperatura ambiente, antes e após o processo de imobilização no HDL..... | 40 |
| Figura 16 - Espectros de absorção no infravermelho, em KBr, do HDL puro e do HDL contendo a $Fe(TSPP)$ | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 - Difractogramas de raios-X (pó) das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL pelo processo de síntese das lamelas..... | 42 |
| Figura 18 - Representação esquemática dos processos de calcinação, re-hidratação e intercalação envolvendo HDL e porfirina aniônica..... | 43 |
| Figura 19 - Espectro de absorção no UV-Vis, em emulsão de óleo Nujol, de (a) Fe(TSPP)/ODL e (b) Fe(TDFSPP)/ODL..... | 44 |
| Figura 20 - Difractograma de raios-X (pó) do suporte HDL e Fe(TSPP)/ODL..... | 45 |
| Figura 21 - Proposta de esfoliação do HDL e posterior imobilização de porfirinas no HDL esfoliado..... | 46 |
| Figura 22 - Espectro de absorção na região do UV-Vis, em emulsão de óleo Nujol, da Fe(TDFSPP) imobilizada no HDL _{GLY} | 47 |
| Figura 23 - Espectros de RPE da Fe(TDFSPP) e do HDL _{GLY} antes e após processo de imobilização: (a) HDL _{GLY} ; (b) Fe(TDFSPP), efetuados a temperatura ambiente e (c) Fe(TDFSPP)/ HDL _{GLY} , a 77K..... | 48 |
| Figura 24 - Difractogramas de raios-X (pó) das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL _{GLY} | 49 |
| Figura 25 - Determinação do melhor tempo para formação do cicloexanol nas reações de oxidação do cicloexano..... | 54 |
| Figura 26 - Determinação do melhor tempo para formação da cicloexanona nas reações de oxidação do cicloexano..... | 54 |
| Figura 27 - Determinação do melhor tempo para formação do iodobenzeno nas reações de oxidação do cicloexano..... | 55 |
| Figura 28 - Difractogramas de raios-X (pó) dos sólidos utilizados em reações de oxidação, após lavagem em extrator Soxhlet com CH ₂ Cl ₂ | 65 |
| Figura 29 - Difractogramas de raios-X (pó) dos sólidos utilizados em reações de oxidação, após lavagem em extrator Soxhlet com CH ₂ Cl ₂ e água desionizada e reação teste..... | 66 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Condições de operação do cromatógrafo..... | 19 |
| Tabela 2 - Posição da banda Soret de porfirinas base livre e metaladas..... | 30 |
| Tabela 3 - Absortividades molares das ferroporfirinas utilizadas neste trabalho..... | 30 |
| Tabela 4 - Estudo comparativo da imobilização de diferentes ferroporfirinas no HDL..... | 33 |
| Tabela 5 - Reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela Fe(TSPP) imobilizada no HDL..... | 56 |
| Tabela 6 - Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela Fe(TDFSP) imobilizada no HDL por diferentes métodos..... | 58 |
| Tabela 7 - Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloocteno catalisadas por Fe(TDFSP) e Fe(TCFSP) suportadas no HDL _{GLY} | 61 |
| Tabela 8 - Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas por Fe(TDFSP) e Fe(TCFSP) imobilizadas no HDL _{GLY} | 63 |
| Tabela 9 - Resultados obtidos nas reações de oxidação do heptano catalisadas pela Fe(TDFSP) e Fe(TCFSP) suportadas no HDL _{GLY} | 68 |

RESUMO

Neste trabalho, foram utilizadas várias porfirinas de ferro (III) (aniônicas e neutras). Estas foram imobilizadas por diferentes processos no suporte inorgânico inerte do tipo dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) contendo ânions carbonato e glicinato intercalados.

Inicialmente, as porfirinas base livre foram submetidas ao processo de metalação utilizando-se, para isto, $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como sal doador do metal e DMF como solvente, conforme metodologia usual (refluxo). A metalação foi acompanhada por espectroscopia no UV-Vis e cromatografia de camada delgada. A metaloporfirina resultante foi purificada por cromatografia em coluna de resina trocadora de íons (Sephadex), utilizando-se água desionizada como fase móvel.

A síntese do HDL contendo ânions glicinato foi efetuada a partir da reação com solução de glicina (pH~10 com adição de solução de NaOH 0,5mol/L) e posterior adição de soluções de sais de Mg e Al (todas as soluções foram preparadas com água desionizada, desaerada e fervida para evitar a presença de CO_2).

As ferroporfirinas foram imobilizadas no HDL por três processos distintos: (a) troca iônica direta; (b) síntese das lamelas na presença do ânion porfirínico utilizando-se sais de Zn e Al como precursores e (c) reestruturação do ODL (efeito memória). As ferroporfirinas aniônicas $\text{Fe}(\text{TSP})$, $\text{Fe}(\text{TDFSPP})$ e $\text{Fe}(\text{TCFSPP})$ foram também imobilizadas no HDL contendo ânions glicinato (HDL_{GLY}). Neste caso, o HDL_{GLY} foi inicialmente esfoliado com formamida, tendo suas lamelas remontadas na presença do ânion porfirínico.

Todos os sólidos obtidos após processos de imobilização foram caracterizados a partir da observação da coloração do suporte antes e após o processo, espectroscopia no UV-Vis em emulsão de óleo nujol, FTIR, RPE e difratometria de raios-X (pó).

As ferroporfirinas aniônicas imobilizadas no HDL foram utilizadas como catalisadores frente a reações de oxidação dos substratos cicloexano, cicloocteno e heptano com iodobenzeno ou peróxido de hidrogênio como agente oxidante e em alguns casos, utilizou-se o imidazol como co-catalisador. Os produtos foram

analisados quantitativamente por cromatografia gasosa utilizando-se o método da padronização interna.

Foram observados bons rendimentos catalíticos (acima de 80% de conversão do cicloocteno ao seu epóxido correspondente), utilizando-se diferentes catalisadores e até 90% de formação de álcool + cetona correspondentes na oxidação do cicloexano para o sistema Fe(TDFSPP)/HDL. As reações foram bastante seletivas para o cicloexanol na oxidação do cicloexano.

Foi investigado também, o melhor tempo de reação para formação dos produtos resultantes da oxidação de cicloexano, utilizando-se o sistema Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY}/PhIO. Nesse processo foi observada uma tendência à formação de produtos já na primeira hora de reação.

Além disso, pôde-se efetuar um estudo comparativo de duas ferroporfirinas de 2ª geração com diferentes substituintes em catálise homogênea e heterogênea. A ferroporfirina com substituintes mais volumosos foi mais eficiente na catálise homogênea, porém parece que o substituinte mais volumoso promove um impedimento estérico no meio heterogêneo, reduzindo seu potencial catalítico.

Os catalisadores utilizados nas reações de catálise foram recuperados, lavados, secos e reutilizados apresentando rendimentos semelhantes ou superiores à primeira utilização, comprovando resistência do catalisador ao meio reacional.

Palavras-Chave: citocromo P-450, ferro(III)porfirinas, hidróxidos duplos lamelares, imobilização, catálise heterogênea, substratos cíclicos e lineares, oxidação, reutilização dos catalisadores.

ABSTRACT

We report the synthesis, characterization and catalytic behavior of iron(III) porphyrins immobilized in layered double hydroxide (LDH). A combination of EPR, UV-Visible spectroscopy and powder X-ray diffraction (PXR) was used to characterize the products. Four different procedures were used to perform the immobilization of iron porphyrin: a) adsorption into the LDH powder, b) rehydration of calcined LDH, c) co-precipitation and d) LDH exfoliation. Several different porphyrins (Fe(TSPP), Fe(TCPP), Fe(TPP), Fe(TDFSPP) and Fe(TCFSP)) were employed in the study. The first method (a) describes the immobilization of iron(III) porphyrins via adsorptive reaction. The second method (b) described here as the “re-hydration method”, is based on the calcinations of LDH, obtaining of amorphous oxides and recovery of the structure by the re-hydration in the presence of the ion to be intercalated. It is expected that the new LDH obtained have chemical composition and structural arrangement that are similar to the initial LDH. The third method (c) used here, the co-precipitation, is based on obtaining the iron(III) porphyrin immobilized in solid LDH by the reaction at constant pH of a divalent ion (Zn^{2+}) and trivalent (Al^{3+}) salts. In the method (d), Mg-Al layered double hydroxide intercalated with glycinate anions was synthesized through co-precipitation, exfoliated in formamide and the single layer suspension was reacted with aqueous iron porphyrins solutions (Fe(TDFSPP) and Fe(TCFSP)). The iron porphyrins seems to be immobilized at the surface of the glycinate intercalated LDH.

After characterization, the isolated powders were investigated in the oxidation reaction of cyclohexane, cyclooctene and heptane by iodobenzene and hydrogen peroxide in heterogeneous catalysis in comparison to homogeneous media. Good catalytic yields were observed (higher of 80%) for cyclooctene conversion using different catalysts and 79% of corresponding alcohol + ketone in cyclohexane oxidation for the Fe(TDFSPP)/LDH system. In all reaction good selectivity of the immobilized iron porphyrins were observed. The best reaction time for product formation were investigated using cyclohexane as substrate, Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY} as catalyst and PhIO as oxidant. A tendency for product formation was observed in the first hour of reaction. The catalytic activities obtained in heterogeneous media for iron

porphyrin Fe(TDFSPP) was superior to the results obtained in homogeneous conditions but the opposite effect was observed to the Fe(TCFSP) indicating that, instead of the structural similarity of both iron porphyrins (second generation porphyrins), the immobilization way of each one produced different catalysts. The best catalytic activity of the Fe(TDFSPP)/Gly-LDH compared to Fe(TCFSP)/Gly-LDH can be explained by the easy access of the oxidant and the substrate to the catalytic sites in the former, probably located at the surface of the layered double hydroxide pillared with glycinate anions. A model for the immobilization and a mechanism for the oxidation reaction were discussed.

The catalysts after use were recovered, washed, dried and reused presenting similar or higher yields compared with the fresh ones, which could suggest resistance of the catalyst.

KEYWORDS: Iron porphyrin, Supported Catalysts, Layered double hydroxide (LDH), Oxidation, Catalysis.

I - INTRODUÇÃO

As propriedades naturais apresentadas pelos sistemas biológicos têm estimulado o estudo biomimético de metalocomplexos capazes de reproduzi-las. Um dos aspectos mais estimulantes e desafiadores, tanto do ponto de vista da reatividade, quanto dos mecanismos de reação, é a atividade catalítica apresentada por vários sistemas biológicos frente a reações de oxidação e redução¹.

Sistemas contendo compostos macrocíclicos tais como porfirinas, tetraazaanulenos, porfírenos e ftalocianinas são capazes de complexar diferentes metais de transição com variados estados de oxidação^{2,3}. Tais compostos metalados apresentam capacidade de mimetizar o comportamento catalítico de monooxigenases dependentes do citocromo P-450, tanto em catálise homogênea quanto heterogênea nas reações de oxidação de substratos orgânicos. Em sistemas homogêneos, algumas metaloporfirinas mostram baixo rendimento catalítico, o que tem sido atribuído à oxidação destrutiva de anéis porfirínicos⁴.

Aspectos como estrutura do macrocíclico (tamanho, presença de conjugações, etc.); metal selecionado (tamanho, número de elétrons d, etc.); reatividade em solução ou ainda imobilização dos catalisadores em fases sólidas, podem ser abordados a fim de se melhorar a eficiência catalítica dos mesmos³.

O aumento da produção industrial, em particular da indústria química, tem gerado milhões de toneladas de subprodutos indesejáveis e poluentes. Muitos deles são degradados microbiologicamente, mas, por exemplo, aromáticos policlorados são persistentes pois resistem à oxidação sob condições aeróbicas. A eliminação desses resíduos é o fator chave para o desenvolvimento da indústria química "verde"⁵.

O uso de enzimas ligninolíticas como por exemplo a lignina peroxidase (HRP) tem mostrado alta eficiência na degradação de diversos substratos de relevância ambiental⁶. Porém, essas enzimas são de difícil purificação, tornando-se economicamente inviáveis e ainda são sensíveis ao excesso de peróxido de hidrogênio, sendo assim, desativadas⁷. Nesse contexto, metaloporfirinas, ftalocianinas e outros complexos macrocíclicos que são capazes de conduzir

reações redox sob condição ambiente, têm gerado grande interesse para aplicações na remediação de água contaminada dos solos e efluentes industriais⁸.

I.1 - PORFIRINAS

I.1.1 - Definição e nomenclatura

Porfirinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados, que possuem quatro anéis pirrólicos. Tais compostos estão presentes em diferentes proteínas promovendo indispensáveis funções em atividades biológicas como transporte e armazenamento de oxigênio promovido pela hemoglobina e mioglobina, respectivamente, transporte de elétrons (em citocromos) e, além disso, podem auxiliar na oxidação de substratos orgânicos, nos sistemas catalíticos envolvendo monooxigenases do tipo do citocromo P-450^{1-4,9,10}.

Com base no comportamento dos compostos porfirínicos em sistemas biológicos, principalmente nos processos de transferência de elétrons, têm-se investido intensamente na possível aplicação desses compostos em escala industrial. Esse grupo de compostos é capaz de promover oxidação catalítica de alcanos, os quais geralmente não reagem em condições brandas devido à grande estabilidade da ligação C-H. Além disso, observa-se também um aumento de seletividade nas reações promovidas por eles¹⁰.

Kuster, em 1912, foi o primeiro a propor a forma estrutural da porfirina, porém, Ficher em 1929 foi quem realmente teve sucesso na síntese da porfirina a partir do pirrol⁹.

Desde então, esforços têm sido direcionados na tentativa de melhorar e otimizar as condições de síntese da classe desses compostos. Bons resultados foram obtidos por Adler e Longo que desenvolveram a técnica de biossíntese e purificação da porfirina¹¹. Posteriormente, Lindsey¹² e Gonsalves¹³ propuseram novas metodologias de obtenção de porfirinas que levaram a rendimentos de até 40% considerados bons para síntese dessa classe de compostos.

A Figura 1 ilustra a estrutura bidimensional do anel porfirínico. Após os avanços sintéticos ocorridos principalmente na década de 80, inúmeras porfirinas substituídas nas posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico foram obtidas. Tais porfirinas foram sintetizadas por várias razões e utilidades. No entanto, observa-se na literatura que grande parte dos esforços sintéticos são dedicados à obtenção de porfirinas que estabilizem uma espécie catalítica ativa ferro-oxo de alta valência, admitida como responsável pela alta atividade catalítica observada em alguns desses sistemas¹⁴.

A nomenclatura para porfirinas é baseada nas posições dos substituintes do anel: quando os átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico (Figura 1) estão substituídos por grupamentos orgânicos, elas são chamadas de *mesoporfirinas* ou porfirinas *meso* substituídas. No entanto, quando átomos de hidrogênio são substituídos nos carbonos das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, ou seja, nos carbonos β -pirrólicos, elas são denominadas *protoporfirinas*.

Além disso, quando os substituintes das posições *meso* são alifáticos, as porfirinas são denominadas *alquilporfirinas* e quando estes substituintes são aromáticos estas são denominadas *arilporfirinas*. O prefixo *tetrakis* é usado para arilporfirinas, nos quais os grupos aromáticos presentes nas posições *meso* do anel porfirínico, contêm heteroátomos ou são substituídos nas posições *orto*, *meta* e/ou *para*.

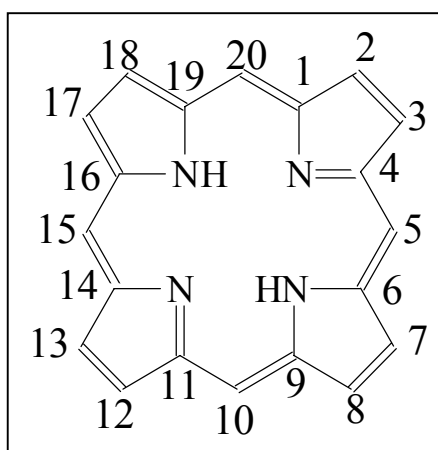


Figura 1 - Estrutura bidimensional do anel porfirínico.

Os compostos porfirínicos que contêm dois hidrogênios na posição central são chamados de porfirinas base livre e o centro da porfirina possui um raio de cerca de 70 pm¹⁵.

Espécies mono ou dicatiônicas são possíveis através da adição de mais um ou dois prótons no anel, nos quais os nitrogênios estão parcialmente ou totalmente protonados. O termo porfirina monocátion ou dicátion refere-se apenas à carga associada aos 24 átomos do anel porfirínico e não inclui qualquer mudança de carga convencionalmente associada aos grupos substituintes. A protonação da porfirina pode ser promovida em meio fortemente ácido e, como consequência, há uma alteração significativa das suas propriedades espectroscópicas.

Porfirinas substituídas nas posições *meso* do anel (5, 10, 15 e 20, Figura 1) com grupos fenila, representam a classe das porfirinas de 1^a geração, também denominadas de *meso* substituídas (Figura 2). Esse grupo de porfirinas tem apresentado baixa atividade catalítica em reações de oxidação, já que os grupos fenílicos promovem fraca ativação do anel e não parecem estabilizar a espécie catalítica ativa¹⁶.

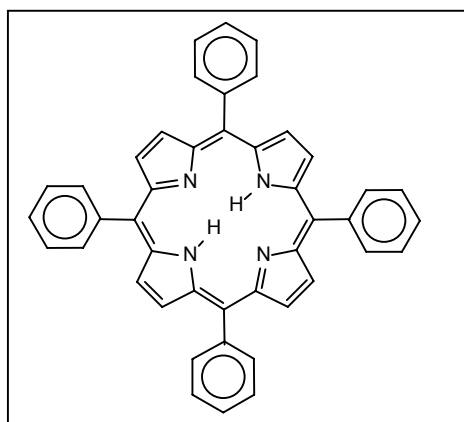


Figura 2 - Estrutura da H₂(TPP) (tetrafenilporfirina) – porfirina de 1^a geração¹⁶.

Quando os grupos fenílicos das posições *meso* do anel porfirínico possuem como substituintes os halogênios ou outros grupos volumosos, as porfirinas são denominadas de 2^a geração (Figura 3). Nestas porfirinas há uma melhor ativação do anel, já que halogênios atuam como retiradores de elétrons, elevando visivelmente a

atividade catalítica e os grupos volumosos podem impedir interações bimoleculares capazes de causar a desativação do catalisador.

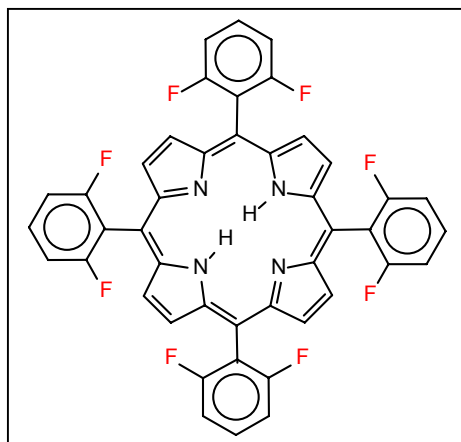


Figura 3 - Estrutura da H₂(TDFPP) (tetra-2,6-difluorfenilporfirina) – porfirina de 2^a geração¹⁶.

Porfirinas do tipo protoporfirinas ou porfirinas de 3^a geração (Figura 4) correspondem as que apresentam halogênios ou outro tipo de substituintes nas posições β-pirrólicas (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17 e 18, Figura 1). Em geral, espera-se que estas porfirinas apresentem grande atividade catalítica devido à distorção no anel promovida pela presença de grupos nestas posições. Além disso, ainda pode haver a formação e ativação da espécie catalítica ativa devido a eletronegatividade quando os grupos substituintes são os halogênios¹⁶.

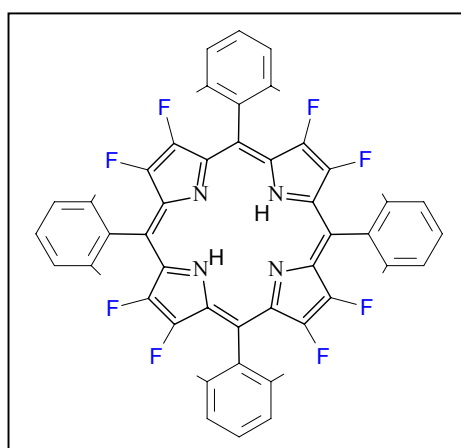


Figura 4 - Estrutura da H₂(TDFPF₈P) (tetra-2,6-difluorfenil-octafluorporfirina) – porfirina de 3^a geração¹⁶.

I.1.2 - Metalação e caracterização das porfirinas

A troca de dois átomos de hidrogênio centrais do anel da porfirina base livre por um cátion metálico leva à porfirina metalada. Durante o processo de metalação, como é conhecido, ocorre uma mudança significativa na simetria do anel porfirínico. Por exemplo: a *meso*-tetrafenilporfirina que possui uma simetria D_{2h} , quando metalada por cátions como o Cu (II), Zn (II), Co (II) e o Ni (II) passa a apresentar uma simetria D_{4h} ^{9,15,17-18}.

A conformação do anel e a estabilidade da metaloporfirina são influenciadas crucialmente pelo tamanho do cátion. O raio dos íons vanádio, ferro (III) e cobre (II) são 60, 65 e 73pm, respectivamente. Os dois primeiros são considerados de tamanho ideal para a formação de metaloporfirinas e estas podem ser encontradas em sistemas naturais e os íons trocados facilmente por outros íons metálicos (VO^{2+}). Metaloporfirinas de cobre, cujo raio é considerado relativamente grande, no entanto, não são encontradas na natureza¹⁵.

A caracterização inicial das porfirinas e metaloporfirinas é feita geralmente pela análise de espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível, visto que, apresentam fortes absorções que se estendem da região do ultravioleta próximo até a região da luz visível, resultando nas bandas denominadas B e Q. Estas intensas bandas são observadas devido a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico que encobrem a transição $d \rightarrow d$, característica nos metais de transição e da transferência de carga metal-ligante presentes nas metaloporfirinas, mas que apresentam intensidades menores. A banda B, também denominada Soret, é uma intensa banda presente no espectro de porfirinas e metaloporfirinas que aparece no UV-próximo (região em torno de 400 nm). A base livre apresenta mais 4 bandas na região do visível (bandas Q, 500-700 nm). Quando a porfirina é metalada, a banda Soret é geralmente deslocada para a região de maior energia e as bandas Q são reduzidas a duas. Na porfirina base livre todas as bandas são permitidas por simetria. A mudança de simetria promovida pelo processo de metalação torna duas das bandas Q proibidas, e portanto, elas deixam de ser observadas¹⁹.

Quando submetidas à radiação ultravioleta, as porfirinas base livre e as porfirinas de zinco (II), apresentam intensa fluorescência vermelho-alaranjada. Essa

característica é perdida quando elas são metaladas com os demais metais de transição. Esta técnica de análise é muito importante, pois através dela o processo de metalação pode ser monitorado²⁰.

Outra técnica de análise freqüentemente utilizada para a caracterização, tanto de porfirinas como de metaloporfirinas, é a espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), onde a presença de transições vibracionais próprias de cada sistema podem ser avaliadas. A influência dos grupos substituintes, a metalação e a protonação do anel porfirínico, além da transformação de espécies diméricas podem ser estudadas através do uso desta técnica de análise²¹.

A presença de íons de metais de transição paramagnéticos em metaloporfirinas permite uma avaliação do ambiente de coordenação deste íon pela técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Através desta análise, é possível obter informações a respeito do estado de spin eletrônico, do número de coordenação, da concentração e do grau de distorção da estrutura molecular existente nestes sistemas²¹⁻²².

I.1.3 - O citocromo P-450 e as porfirinas sintéticas

O desenvolvimento de um método eficaz para oxidar ligações C-H de alcanos não ativadas é de grande importância, sob o ponto de vista de aspectos industriais e biológicos.

Oxidação de ligações C-H são catalisadas por diferentes classes de enzimas (desidrogenases, peroxidases, dioxigenases e monooxigenases) em sistemas biológicos, dentre estes, destaca-se o citocromo P-450²³.

O citocromo P-450 é uma hemoproteína, pertencente à família de enzimas que atuam como monooxigenases. Foi assim nomeado por apresentar forte absorção na região de 450 nm para o complexo P-450-Fe(II)-CO. Pode ser encontrado em plantas, animais, fungos e bactérias^{16,19,24}. Nos sistemas de mamíferos essa enzima é capaz de metabolizar diferentes substratos e principalmente de processar materiais xenobióticos²³ gerando metabólitos hidroxilados, que desta forma, são mais facilmente excretados³.

Os tipos de reações catalisadas pelo citocromo P-450 são as mais diversas como hidroxilação e epoxidacão de substratos orgânicos, N-oxidação e N- e S-desalquilação²³, conforme mostrado na Figura 5.

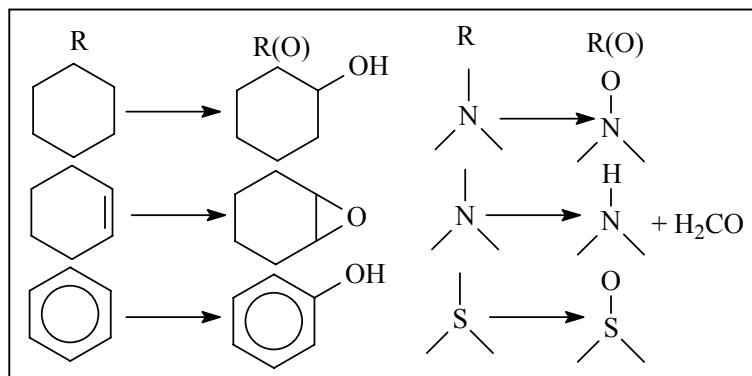


Figura 5 – Exemplos de reações catalisadas por monooxigenases dependentes do citocromo P-450¹⁶.

O complexo porfirínico presente no sítio ativo dessas enzimas é o responsável por suas propriedades catalíticas. Modelos biomiméticos têm sido estudados na tentativa de elucidar os mecanismos envolvidos no ciclo catalítico do citocromo P-450, idealizando moléculas capazes de mimetizar a sua atividade catalítica em sistemas simples e condições brandas³.

As reações promovidas pelas enzimas dependentes do P-450, sob condições fisiológicas, ocorrem pela transferência de um átomo de oxigênio proveniente do oxigênio molecular para o substrato e o segundo oxigênio é reduzido e forma a molécula de água^{2-4,9,10}. Acredita-se que o transporte do átomo de oxigênio para o substrato seja possível devido a formação de uma espécie ferro-oxo altamente ativa, contendo um átomo de ferro de alta valência $[\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]^+$ ou $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]$. Tal espécie consiste na coordenação direta e temporária desse oxigênio ao metal de transição. Na formação da água são utilizados dois elétrons do NADPH (adenosina difosfato dinucleotídeo hidrogenada)²⁵.

Apesar da grande diversidade de substratos oxidados pelo citocromo P-450, todos parecem ter um ciclo catalítico comum para o processo de transferência de oxigênio^{3,19} (Figura 6).

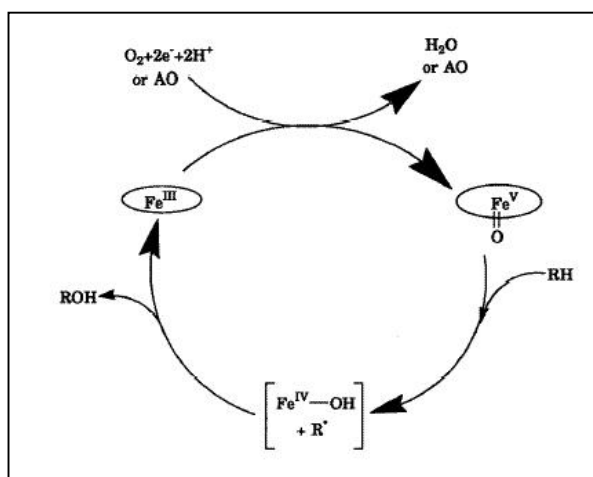


Figura 6 – Ciclo catalítico simplificado para hidroxilação de alcanos por O_2 (ou doador de átomos de oxigênio AO) e citocromo P-450²³.

I.1.4 – Catálise biomimética

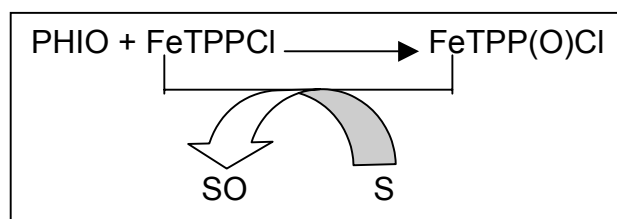
Nas reações de catálise utilizando metaloporfirinas, a formação do complexo metálico de alta valência (suposta espécie catalítica ativa), através da reação de metaloporfirinas com um doador de oxigênio, depende da natureza do oxidante, bem como da estrutura da metaloporfirina. Diversos doadores de oxigênio como por exemplo $PhIO$, ClO^- , $ROOH$, ClO_2^- , H_2O_2 , RCO_3H , R_3NO , etc. têm sido utilizados³. Oxidantes contendo somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo abandonador (“leaving group”) tais como o iodosilbenzeno podem transferir mais facilmente seus átomos de oxigênio para metaloporfirinas, produzindo a espécie oxidante ativa $[Fe^V=O]^+$. Oxidantes contendo uma ligação O-O, como hidroperóxidos de alquila ou peróxido de hidrogênio possuem duas formas de clivagem: homolítica e heterolítica, o que dificulta a obtenção da espécie catalítica ativa^{17,19}. Quando a clivagem é homolítica, a espécie preferencialmente obtida é do tipo RO^\bullet , a qual é responsável pela hidroxilação de alcanos mas não de epóxidos e olefinas. A regioseletividade da reação não pode ser controlada pelo complexo ferroporfirínico^{25,26}.

Para um sistema catalítico eficiente, três condições são necessárias: (a) bom rendimento; (b) não destruição do catalisador metaloporfirínico no meio oxidante e

(c) boa seletividade nas reações de oxidação. Modelos que mimetizam com um bom rendimento as reações de oxidação do P-450 têm sido intensamente pesquisados²⁵.

Groves^{27a} et al., foram os primeiros a relatar que a ferroporfirina Fe(TPP)Cl catalisava a transferência de átomos de oxigênio do iodossilbenzeno (PhIO) para o cicloexano produzindo cicloexanol em meio de diclorometano com rendimento de cerca de 8%. Com este sistema, Groves efetuou reações de hidroxilação^{27b} e de epoxidação^{27c}.

No caso de alcanos, o álcool é obtido sem que necessariamente seja oxidado a cetonas. Este efeito representa uma das características essenciais de sistemas biológicos de oxidação tais como o citocromo P-450, que é capaz de hidroxilar, sem entretanto oxidar o álcool formado no curso da reação (S = substrato e SO = substrato oxidado)¹⁷.



(Equação I.1.4.1)

Cada vez mais, modelos têm sido produzidos na tentativa de mimetizar os sistemas biológicos e são feitos principalmente baseados em modificações da metaloporfirina Fe(TPP)Cl usada no sistema de Groves^{27c}. O objetivo destas modificações, tanto no que diz respeito à estrutura da porfirina quanto nas condições de reação, visa aumentar o tempo de vida, bem como a atividade e a seletividade da espécie catalítica intermediária. Com este intuito, foram utilizadas ferroporfirinas de diversas gerações^{16,28}.

Os compostos porfirínicos principalmente de manganês (II) e (III) e ferro (III) são estudados como catalisadores para oxidação de substratos orgânicos, bem como em reações eletroquímicas. Tanto sistemas homogêneos (reagentes e catalisador contidos na mesma fase) e heterogêneos (catalisador e reagentes em fases distintas) têm sido estudados. Certas porfirinas têm-se apresentado altamente ativas como catalisadores para hidroxilação de alcanos, por exemplo, na presença de diferentes doadores de oxigênio. Observa-se frequentemente que a catálise homogênea utilizando ferroporfirinas de 1^a geração podem apresentar algumas

desvantagens como a destruição do catalisador (causada por ataques de espécies oxidantes às posições *meso* do anel porfirínico num processo muitas vezes denominado de auto-oxidação destrutiva). Além disso, a dimerização da porfirina pode dificultar os processos catalíticos pela formação de espécies diferentes daquelas esperadas como catalíticas ativas. E finalmente, na catálise homogênea dificilmente o catalisador pode ser reutilizado ou porque sofre degradação ou porque não pode ser separado de maneira quantitativa do meio de reação²⁵.

Estudos intensivos têm sido realizados na tentativa de sanar estes problemas. A síntese de porfirinas substituídas com grupos volumosos e/ou retiradores de elétrons foi efetuada na tentativa de minimizar a inativação desses catalisadores. Um exemplo é a síntese da TTPP (*meso tetrakis*-2, 4, 6-trifenilporfirina), cujos derivados de Fe e Mn apresentam regioseletividade para a hidroxilação de alcanos igual ou superior ao apresentado pelas isoenzimas do citocromo P-450²⁹.

O impedimento estérico promovido pela halogenação do macrocíclico com cloro ou bromo tem sido utilizado para contornar os problemas de dimerização e/ou auto-oxidação responsáveis pela inativação do catalisador¹⁸. Além disso, a extensiva halogenação do anel porfirínico gera como consequência, distorções do mesmo, criando condições favoráveis para a coordenação do substrato, facilitando também a catálise^{1,30}.

A presença de grupos retiradores de elétrons na metaloporfirina (porfirinas de 2ª e 3ª geração) podem estabilizar a espécie cataliticamente ativa ferro-oxo, já comentada, que contém o íon metálico em alto estado de oxidação. Por exemplo, no caso das ferroporfirinas, acredita-se que a espécie cataliticamente ativa seja o $[\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}]^+$ e no caso de manganês porfirina seja o $[\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}]^+$, espécies denominadas de metalo-oxo³¹.

A estabilidade e a atividade catalítica do complexo porfirínico têm sido melhoradas pela utilização de metaloporfirinas altamente impedidas, pois, como observado em sistemas enzimáticos (sistema natural), a seletividade também é proveniente do efeito estérico imposto ao substrato pelo ambiente do sítio ativo da enzima²⁵.

I.2 - SUPORTES INORGÂNICOS

Os suportes inorgânicos rígidos e inertes como sílica gel, sílica gel funcionalizada, argilas trocadoras catiônicas (montmorilonita e bentonita), zeólitas, vidros porosos e uma gama de compostos lamelares têm sido amplamente utilizados na imobilização de metaloporfirinas. Através da imobilização em suportes inorgânicos inertes pode-se prevenir reações auto-destrutivas das metaloporfirinas através de interações moleculares que levam à desativação do catalisador^{6,10,30,32-33}. Outra grande vantagem do uso de suportes inertes como agentes imobilizantes de catalisadores é a possibilidade de haver reações de catálise mais seletivas, pois, o conjunto suporte/catalisador pode criar um ambiente que favoreça a aproximação seletiva do substrato à espécie catalítica ativa^{6,33-34}. Além disso, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com metaloporfirinas imobilizadas leva à fácil recuperação do catalisador do meio de reação^{6,33}, que pode ser efetuada por filtração simples e lavagem, otimizando o tempo de vida útil do catalisador, tornando o processo economicamente viável.

I.2.1 - Hidróxidos duplos lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como argilas aniônicas³⁵, têm merecido atenção especial nesses últimos anos por suas diferentes aplicações. Como suporte, têm-se mostrado eficientes na imobilização de metalocomplexos como porfirinas^{4,32-33,35-36}. Também têm sido usados em aplicações biomédicas, como eletrólitos, como sensores óticos, como materiais retardantes de chama, em processos de filtração, como materiais eletro e fotoativos, etc.³³⁻³⁸. Entre suas características principais destaca-se a área superficial relativamente grande ($20-120\text{m}^2\text{g}^{-1}$) e alta capacidade de troca aniônica ($2-5\text{mmolg}^{-1}$)³⁹.

Os HDLs representam uma importante classe de materiais, consistindo de lamelas carregadas positivamente contendo metais, óxidos/hidróxidos, que favorecem a intercalação de ânions e moléculas de água. Em termos de carga, as lamelas são semelhantes a muitas famílias de argilas catiônicas minerais estudadas. São compostos representados pela fórmula geral $\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2(\text{X}^n)^{-}_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, onde

M^{2+} pode ser íon dos metais Mg, Ni, Co, Zn ou Cu e M^{3+} pode ser íon dos metais Al, Cr ou Fe. Razões entre 1 e 5 para M^{2+}/M^{3+} são possíveis^{8,35-46}.

Os ânions geralmente usados para neutralizar as cargas positivas presentes nas lamelas são Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} entre outros³⁸. A eficiência da troca iônica dos HDLs é afetada fortemente pelas propriedades dos íons interlamelares. A argila geralmente tem maior afinidade por ânions com maior densidade de carga, por exemplo CO_3^{2-} , que é preferencialmente intercalado dificultando a troca iônica³⁹. Sendo assim, na obtenção de HDLs que serão utilizados em processos de troca iônica, este ânion intercalado não é interessante. Os HDLs podem ser facilmente obtidos a partir da reação de diferentes sais de metais M^{2+} e M^{3+} com o ânion a ser intercalado, sob adição de uma base contendo hidróxido até pH aproximadamente 10^{33,47}.

A síntese dos HDLs livres dos ânions carbonato é bastante difícil e limitada requerendo total exclusão do CO_2 no primeiro estágio de síntese (preparo de soluções de sais e de base)^{33,40,44}. Outra forma de se eliminar o ânion CO_3^{2-} é através da calcinação de HDL a 450°C, resultando no ODL (óxido duplo lamelar), um sólido amorfo que pode ser restaurado a sua estrutura original lamelar em água (efeito memória)^{35,37,39,43-44,48}. Reichle⁴⁹ descreveu o método da síntese do HDL, através da sua calcinação ao ar a 450°C por aproximadamente 18h, para obtenção do óxido calcinado denominado ODL. Durante o aquecimento, até que se chegue a 450°C, ocorrem dois processos: o primeiro associado à diminuição da água entre as lamelas (abaixo de 300°C) e depois, a decomposição do ânion carbonato e ocorrência de parcial desidroxilação. Após esse processo a alteração da estrutura pode ser acompanhada por análise de difração de raios-X (pó)^{39,43} e análises térmicas.

A intercalação de diferentes ânions no HDL através de processos como por exemplo a troca iônica, reestruturação das lamelas ou síntese direta das lamelas na presença do ânion a ser intercalado, pode ser acompanhado por difração de raios-X (pó), espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica. Tais técnicas podem indicar a presença dos ânions nas galerias e expansão das lamelas^{40,50-52}. Abaixo, pode-se observar a representação da estrutura esquemática da lamela do HDL (Figura 7).

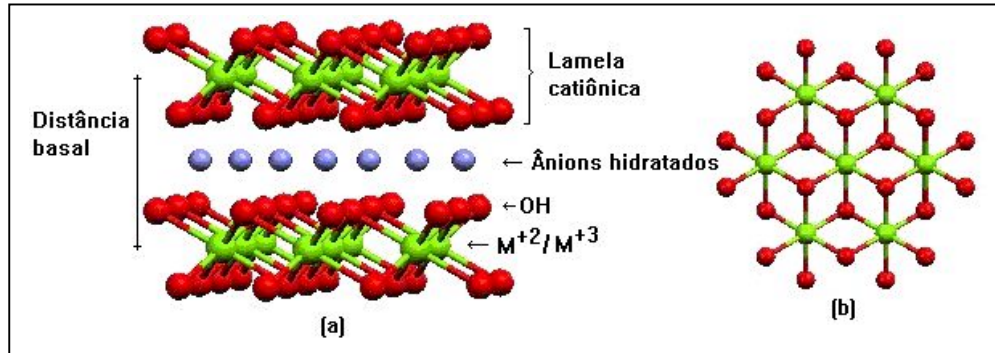


Figura 7 - Estrutura esquemática das lamelas dos hidróxidos duplos lamelares (HDL): (a) visão lateral e (b) visão superior.

Atualmente, diferentes processos de intercalação de metaloporfirinas em suportes inorgânicos do tipo HDL têm sido investigadas⁸. A metodologia mais recente envolve separação de lamelas individuais em suspensão (esfoliação)^{38,44,47}, com posterior precipitação da matriz na presença de espécies macromoleculares adsorvidas no HDL^{37,40,47,53-54}.

II - OBJETIVOS

II.1 - Objetivo geral

Contribuir para a compreensão da química de compostos metaloporfirínicos imobilizados em suportes inorgânicos e sua atividade catalítica frente a reações de oxidação de substratos orgânicos.

II.2 - Objetivos específicos

II.2.1 - Obter metaloporfirinas de ferro (Figura 8) imobilizadas no suporte inorgânico do tipo hidróxido duplo lamelar (HDL), utilizando diferentes processos de imobilização, visando obter materiais cataliticamente ativos frente a reações de oxidação seletivas e eficientes de substratos orgânicos.

II.2.2 - Estudar novas técnicas de imobilização de diferentes metaloporfirinas no suporte HDL.

II.2.3 - Investigar a atividade catalítica de metaloporfirinas imobilizadas em suportes inorgânicos nas reações de oxidação dos substratos orgânicos cíclicos e lineares.

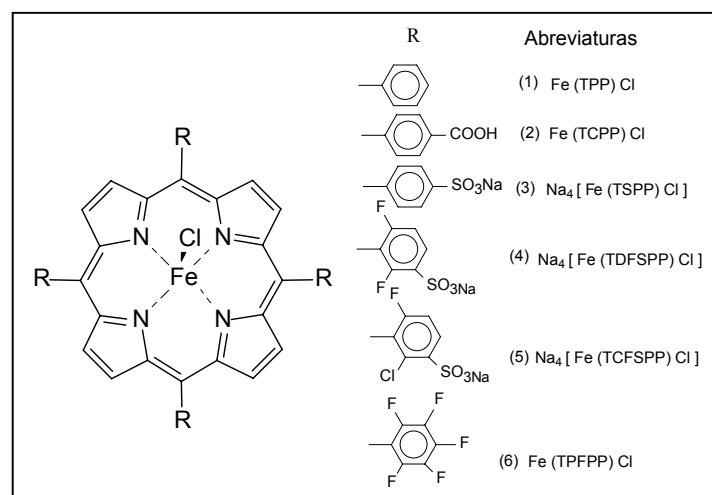


Figura 8 – Estruturas das ferroporfirinas utilizadas neste trabalho.

III - JUSTIFICATIVA

Devido as semelhanças estruturais com relação a grupos prostéticos de importantes sistemas biológicos, metaloporfirinas sintéticas têm sido amplamente utilizadas como modelos destes sistemas. Esta capacidade biomimética tem estimulado o estudo e aplicação das metaloporfirinas em diferentes áreas tais como: síntese de novos compostos químicos, fármacos, clivagem oxidativa do DNA, terapia fotodinâmica (PDT), degradação da lignina, oxidação de poluentes, etc.. Substituintes eletronegativos nas posições *meso*arila e β -pirrólicas do anel porfirínico ajudam a prevenir a auto-degradação oxidativa. Porém, para que o uso desses catalisadores em grande escala seja viabilizado, é necessário que seja possível sua fácil recuperação e reutilização. Uma alternativa é a imobilização dos catalisadores em suportes inorgânicos que apresentam, além da reutilização, inúmeras outras vantagens (item 1.2). Por esse motivo, deseja-se desenvolver e estudar diferentes sistemas metaloporfirina/suporte com intuito de se obter sistemas altamente eficientes e reutilizáveis.

IV - MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 – Reagentes e solventes

Para o desenvolvimento deste trabalho, todos os reagentes utilizados foram comerciais e de grau analítico.

Acetona – Merck.

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

Ácido clorídrico (HCl) – Merck.

Cicloexano, cicloexanol, cicloexanona, cicloocteno, ciclooctenóxido – Aldrich. Foram utilizados sem tratamento prévio após terem suas purezas confirmadas por CG.

Cloreto ferroso trihidratado (FeCl₂.3H₂O) – Aldrich (99%).

Diclorometano (CH₂Cl₂) – Merck (99,9%).

Glicina – Sigma (99%).

Heptano, 2-heptanol, 3-heptanol, 3-heptanona, n-octanol – Aldrich. Foram utilizados sem tratamento prévio após terem suas purezas confirmadas por CG.

Hidróxido duplo lamelar intercalado com íons carbonato (HDL-CO₃) – Sólido de fórmula [Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)₂](CO₃)⁻²_{0,165} sintetizado a partir da reação dos sais Zn(SO₄).6H₂O e Al(NO₃)₃.9H₂O na proporção 2:1, respectivamente, e posterior adição de NaOH, procedimento efetuado pelo Prof. Dr. Fernando Wypych e gentilmente cedido para este trabalho experimental.

Hidróxido de sódio (NaOH) – Biotec (97%).

Imidazol – Sigma.

Iodobenzeno (PhI) – Sintetizado em nosso laboratório pelo aluno de iniciação científica Flávio Luiz Benedito a partir da anilina, obtendo um grau de pureza de 87%⁵⁷.

Iodosilbenzeno (PhIO) – Sintetizado em nosso laboratório através da hidrólise alcalina do iodossilbenzeno diacetato a partir do método descrito por

Sharefkin⁵⁵. A determinação de sua pureza (~97%) foi efetuada por titulação iodométrica⁵⁶ e o produto estocado a 5°C sob abrigo da luz.

Metanol (CH₃OH) – Nuclear (99,8%).

N,N' – Dimetilformamida (DMF) – Nuclear (99,8%).

Nitrato de Alumínio nona-hidratado [Al(NO₃).9H₂O] – Vetec (98%).

Nitrato de Magnésio hexa-hidratado [Mg(NO₃).6H₂O] – Vetec (99%).

Óxido duplo lamelar (ODL) – O sólido ODL (HDL = [Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)₂](CO₃)²⁻_{0,165}, calcinado a 450°C) foi preparado e gentilmente cedido para este procedimento experimental pelo prof. Dr. Fernando Wypych seguindo metodologia descrita por Carlino⁴³.

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

Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) – Riedel –de Haën (30%).

Porfirinas base livre e ferroporfirinas - Na₄[H₂(TSPP)], H₂(TCPP) e H₂(TPP) e a ferroporfirina Fe(TPFPP) foram adquiridas comercialmente (Aldrich) e usadas sem qualquer purificação. Na₄[H₂(TDFSP)] e Na₄[H₂(TCFSP)] foram sintetizadas e purificadas em nosso laboratório pelos alunos de iniciação científica Flávio Luiz Benedito e Alesandro Bail com base no método descrito por Lindsey¹², obtiveram um rendimento de 60 e 37%, respectivamente⁵⁸.

Resina de troca iônica (40-120μ - Sephadex SPC-25) – Aldrich.

Sulfato de zinco hexahidratado (ZnSO₄.6H₂O) – Vetec (99%).

Tetracloroeto de carbono (CCl₄) – Merck.

Nos procedimentos de obtenção dos suportes inorgânicos HDL e HDL_{GLY} utilizou-se somente água desionizada que foi fervida e exaustivamente desaerada com argônio tratado para minimizar a presença de CO₂.

IV.2 - Aparelhagem e técnicas utilizadas

Destilador – Quimis.

Estufa – (50-80 °C) – Neuoni.

Evaporador rotatório – Quimis.

Centrífuga 4000 rpm – FANEM.

Bomba a vácuo – Primar 10^{-4} torr.

Chapa de aquecimento e agitação – Quimis.

Agitador por ultrassom – Ultrasonic Cleaner – 1450 USC – UNIQUE.

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

Cromatografia gasosa - Os produtos presentes nos extratos dos sobrenadantes das reações de oxidação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu CG-14B (detector de ionização em chama) acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. 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. As condições de operação do cromatógrafo estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de operação do cromatógrafo.

| | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Fluxo de ar | 300 mL min ⁻¹ |
| Fluxo de hidrogênio | 28 mL min ⁻¹ |
| Temperatura do injetor | 100 °C |
| Temperatura do detector | 250 °C |
| PROGRAMAÇÃO DE TEMPERATURA | |
| Temperatura inicial | 70 °C |
| Temperatura final | 200 °C |
| Taxa de elevação de temperatura | 7 °C min ⁻¹ |

Para todas as reações efetuadas foi utilizado mesmo programa de temperatura.

Células espectrofotométricas – quartzo, com caminho óptico de 1,0 e 0,5 cm.

Difratometria de raios-X (pó) - As análises por difratometria de raios-X (pó) foram realizadas no difratômetro Rigaku usando um filtro de Ni e radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1.7902 \text{ \AA}$), velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na geometria Bragg-Brentano de θ - 2θ . Todas as medidas foram efetuadas usando um gerador de voltagem de 40 kV e uma corrente de emissão de 20 mA e como padrão interno foi usado silício pulverizado. Utilizou-se um monocromador de grafite para remover radiação fluorescente indesejável (LORXI, DF/UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino.

Espectrofotometria na região do UV-Vis - Os espectros eletrônicos foram obtidos em soluções com diferentes solventes ou a partir de emulsões dos sólidos em óleo Nujol em um espectrofotômetro HP 8452A.

Espectrofotometria vibracional na região do infravermelho (FTIR) - Os espectros vibracionais foram obtidos na região do infravermelho entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de KBr, no espectrofotômetro BOMEM série MB e BIO-RAD, FTS 3500GX do DQ – UFPR.

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) - As medidas de RPE foram realizadas em amostras sólidas pulverizadas, à temperatura ambiente e a 77 K. (Espectrômetro Bruker ESP300-E, banda X (9,5GHz) no Laboratório Regional Sul de RPE do DQ – UFPR).

IV.3 - Processos Experimentais

IV.3.1 - Metalação das porfirinas base livre H₂(TSPP), H₂(TDFSP) e H₂(TCFSPP)

As porfirinas base livre H₂(TSPP), de procedência comercial, H₂(TDFSP) e H₂(TCFSPP), sintetizadas neste laboratório, foram metaladas com o sal doador do metal FeCl₂.3H₂O, (excesso de 8-10 vezes) no solvente N,N - Dimetilformamida (DMF) conforme metodologia usual^{20,33}. Todo processo de metalação foi periodicamente acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis e cromatografia em camada delgada. O tempo de refluxo para a metalação da base livre H₂(TSPP) foi de 2 h e 30 min., para a H₂(TDFSP) o tempo de metalação foi de 5 h e 30 min. e a base livre Fe(TCFSP) foi mantida sob refluxo por aproximadamente 17 h.

A purificação das ferroporfirinas obtidas foi efetuada por cromatografia em coluna utilizando-se uma coluna de resina trocadora de íons (40-120 μ - Sephadex - SPC-25) e como solvente, água desionizada à qual adicionou-se gotas de solução de HCl 5%³⁶.

IV.3.2 - Determinação do coeficiente de absorvidade molar (ε) das porfirinas e metaloporfirinas

Preparou-se uma solução estoque de cada porfirina ou metaloporfirina utilizando-se o solvente adequado. Estas soluções foram diluídas e submetidas à análise em cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico. A partir dos dados de absorbância obtidos, calculou-se o ε dos compostos em determinados comprimentos de onda, utilizando-se a lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc \quad (\text{Equação IV.3.2.1})$$

Onde:

A = absorbância

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

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

b = comprimento do caminho óptico através da amostra (cm)

IV.3.3 - Inserção do ânion glicinato entre as lamelas do HDL^{44,47,59}

Preparou-se uma solução 1,0 mol/L de glicina (ácido aminoacético) em água que foi transferida para um balão de 3 bocas acoplado ao sistema de argônio. O pH da solução foi ajustado para aproximadamente 10 com solução de NaOH 0,5 mol/L (preparada com pastilhas previamente lavadas com água fervida). O sistema foi aquecido a 60 °C e logo após, adicionou-se uma mistura dos sais de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na proporção 3:1, dissolvidos no mesmo tipo de água. A mistura foi aquecida por 19 h a 60 °C, sob atmosfera de argônio e agitação. O precipitado produzido foi isolado por centrifugação e lavado com água. O material resultante foi seco em estufa a 50 °C. **Código da amostra:** HDL_{GLY}.

IV.3.4 - Imobilização de metaloporfirinas no HDL

IV.3.4.1 - Imobilização de diferentes ferroporfirinas no HDL por troca iônica direta³³

Uma solução aquosa de ferroporfirina Fe(TSPP) ($9,36 \times 10^{-2}$ mol/L) foi desaerada com argônio sob agitação durante 1 h. Argila sintética HDL (200 mg) foi adicionada e a suspensão permaneceu sob agitação e fluxo de argônio por mais 1 h. Durante esse período, foram registrados espectros do sobrenadante da reação contendo solução de porfirina. E, quando a intensidade da banda característica tornou-se praticamente constante, o processo foi interrompido. Logo após, a suspensão foi transferida para um tubo de ensaio e lavada com água e metanol, com posterior centrifugação por repetidas vezes para remoção do excesso de ferroporfirina do suporte. O sobrenadante foi coletado quantitativamente em balão volumétrico, registrando-se, em seguida, o espectro eletrônico do mesmo. O sólido

verde obtido foi seco em estufa a 80 °C e armazenado em frasco fechado. **Código da amostra: Fe(TSPP)/HDL.**

A ferroporfirina Fe(TDFSP) ($1,59 \times 10^{-3}$ mol/L, H₂O) foi imobilizada no HDL conforme descrito acima. A evolução do processo de imobilização foi acompanhada por espectroscopia eletrônica obtendo-se um sólido verde escuro (tempo de reação: 3 h). **Código da amostra: Fe(TDFSP)/HDL.**

Também foram imobilizadas as ferroporfirinas Fe(TPP)Br, Fe(TCPP) e Fe(TPFPP). Adicionou-se HDL à solução da Fe(TCPP) ($1,03 \times 10^{-3}$ mol/L, DMF). O sistema foi deixado sob agitação e atmosfera inerte durante 2 h e 30 min. Após ser lavado, o sólido apresentou uma coloração verde. **Código da amostra: Fe(TCPP)/HDL.** A Fe(TPP)Br ($1,00 \times 10^{-3}$ mol/L, CH₂Cl₂) foi imobilizada em HDL por 2 h. Obteve-se um sólido levemente amarelado, o qual foi lavado com CH₂Cl₂ e centrifugado. **Código da amostra: Fe(TPP)Br/HDL.** O processo de imobilização da solução de Fe(TPFPP) ($9,40 \times 10^{-6}$ mol/L, CH₃CN) em HDL foi de 12 h sob agitação e atmosfera inerte. Obteve-se um sólido verde claro após lavagem com CH₃CN. **Código da amostra: Fe(TPFPP)/HDL.**

Utilizando-se esta metodologia foram obtidos 5 diferentes sólidos pela interação de ferroporfirinas e HDL: 1) Fe(TSPP) + HDL → Código: Fe(TSPP)/HDL; 2) Fe(TDFSP) + HDL → Código: Fe(TDFSP)/HDL; 3) Fe(TCPP) + HDL → Código: Fe(TCPP)/HDL; 4) Fe(TPP) + HDL → Código: Fe(TPP)/HDL; 5) Fe(TPFPP) + HDL → Código: Fe(TPFPP)/HDL.

Os sólidos obtidos por esse método foram lavados com CH₃CN e CH₂Cl₂ em extrator Soxhlet por aproximadamente 20 h para se retirar eventuais excessos das metaloporfirinas não imobilizadas.

IV.3.4.2 - Imobilização de Fe(TSPP) e Fe(TDFSP) por síntese direta do HDL³³

Preparou-se uma solução de Fe(TSPP) ($4,72 \times 10^{-4}$ mol/L) em água previamente tratada para eliminação de CO₂. A solução foi transferida para um balão de três bocas e desaerada com argônio sob agitação e aquecimento onde permaneceu por 2 h a aproximadamente 80 °C. Em seguida, foram adicionados os sais de nitrato de alumínio: Al(NO₃)₃.9H₂O ($7,59 \times 10^{-4}$ mols) e sulfato de zinco:

Zn(SO₄).6H₂O ($1,54 \times 10^{-3}$ mols) previamente dissolvidos em água desionizada, desaerada e fervida. Adicionou-se (aos poucos) uma solução de NaOH 1,0 mol/L até pH 12. Após 24 h, um sólido verde claro foi obtido e então lavado com água desaerada repetidas vezes e centrifugado. A última lavagem foi efetuada com acetona para facilitar sua secagem. O sólido foi seco em estufa a 80 °C. O sobrenadante coletado foi analisado por espectroscopia na região do UV-Vis. **Código da amostra: Fe(TSPP)/ZnAla.**

O processo foi repetido como anteriormente para se obter o material desejado, no entanto, a solução de NaOH utilizada neste segundo procedimento foi de $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L e o pH do meio reacional foi de aproximadamente 10. Observou-se formação de precipitado verde em meio básico. O sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco em estufa a 80 °C. **Código da amostra: Fe(TSPP)/ZnAl.**

Pelo mesmo processo, imobilizou-se a Fe(TDFSPP) ($4,72 \times 10^{-4}$ mol/L, H₂O), mantendo-se o sistema em reação por 3 dias. Após esse período, o sólido verde escuro foi lavado, centrifugado e seco em estufa a 80°C. **Código da amostra: Fe(TDFSPP)/ZnAl.**

IV.3.4.3 - Imobilização de Fe(TSPP) e Fe(TDFSPP) no HDL obtido por reestruturação do ODL³³

Efetuuou-se uma tentativa de obtenção da ferroporfirina imobilizada em HDL através da re-hidratação, na presença da ferroporfirina e do hidróxido duplo lamelar previamente calcinado a 450°C. Tal suporte foi denominado neste trabalho por ODL (Óxido Duplo Lamelar).

Dissolveu-se $1,40 \times 10^{-5}$ mols de Fe(TSPP) em água desaerada (solução $7,0 \times 10^{-4}$ mol/L). A solução foi deixada em sistema de argônio, agitação e aquecimento por duas horas. ODL (150 mg) foi adicionado à solução e a suspensão foi mantida sob argônio e aquecimento a 60-80 °C. Depois de 6 h, o sólido foi filtrado, lavado e centrifugado de forma análoga ao processo anteriormente descrito (item IV.3.4.1). O produto obtido foi seco em estufa. O sobrenadante coletado foi analisado por espectroscopia na região do UV-Vis. **Código da amostra: Fe(TSPP)/ODL.**

Da mesma forma, procedeu-se na imobilização de Fe(TDFSPP) ($6,05 \times 10^{-4}$ mol/L) em ODL (250 mg), obtendo-se um sólido verde. **Código da amostra: Fe(TDFSPP)/ODL.**

IV.3.4.4 - Esfoliação de HDL_{GLY} por adição de formamida⁵⁹ e imobilização das ferroporfirinas Fe(TDFSPP) e Fe(TCFSP)⁴⁷

Preparou-se uma suspensão de HDL_{GLY} em formamida (500 mg/200 mL). O solvente foi adicionado lentamente ao sólido sob agitação por ultrassom até formação de uma suspensão.

Uma solução aquosa de Fe(TDFSPP) ($1,58 \times 10^{-3}$ mol/L) foi adicionada à suspensão obtida anteriormente, de forma lenta (porções de 0,5 mL), até completar 10 mL de solução.

Observou-se que após adição de 7 mL da solução de ferroporfirina, um sólido verde escuro foi formado e precipitado, indicando a imobilização da ferroporfirina no HDL esfoliado. A suspensão foi deixada durante 4 dias em repouso em geladeira. Observou-se a sedimentação do sólido verde, com o sobrenadante levemente amarelado, devido a presença de ferroporfirina em excesso. O sólido foi lavado com água desionizada e centrifugado até que o sobrenadante ficasse incolor. O sólido verde escuro obtido foi seco em dessecador. **Código da amostra: Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY}.** O sobrenadante foi recolhido volumetricamente e analisado por espectroscopia na região do UV-Vis.

Da mesma forma, imobilizou-se a Fe(TCFSP) ($9,46 \times 10^{-4}$ mol/L). Obtendo-se um sólido verde escuro. **Código da amostra: Fe(TCFSP)/HDL_{GLY}.**

IV.3.5 – Processos catalíticos

Os compostos lamelares obtidos nos diferentes processos de imobilização foram utilizados como catalisadores em reações heterogêneas: Fe(TSPP)/HDL, Fe(TSPP)/ODL, Fe(TSPP)/ZnAl, Fe(TDFSPP)/HDL, Fe(TDFSPP)/ZnAl, Fe(TDFSPP)/ODL, Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY} e Fe(TCFSP)/HDL_{GLY} e em reações homogêneas: Fe(TSPP) Fe(TDFSPP) e Fe(TCFSP). Foram utilizados cicloocteno,

cicloexano e heptano como substratos, iodossilbenzeno (PhIO) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como doadores de oxigênio e como solvente uma mistura de CH_2Cl_2 e CH_3CN na proporção 1:1. Diversas proporções de catalisador/PhIO ou H_2O_2 (1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000 e 1:5000) foram investigadas na tentativa de se encontrar uma condição ideal de catálise. Para o sistema $\text{Fe}(\text{TDFSP})/\text{ZnAl}:\text{H}_2\text{O}_2$ utilizou-se Imidazol (Im) como co-catalisador. Para todas as reações, foram utilizados 150 μL de substrato e 350 μL de solvente (CH_2Cl_2 e CH_3CN 1:1). A temperatura ambiente foi adotada como padrão e os tempos de reação investigados foram de 1, 3, 6 e 8 horas.

Cada reação foi efetuada pesando-se o catalisador e o doador de oxigênio em pequenos frascos de 2 mL (Wheton). A mistura de sólidos foi desaerada por aproximadamente 15 min. em atmosfera de argônio seguida da adição do solvente e do substrato. A suspensão de reação foi deixada sob agitação magnética por tempo e temperatura controlados. Ao término do tempo de reação, adicionou-se uma solução de sulfito de sódio saturada a fim de se inibir a ação do doador de oxigênio cessando a reação. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante recolhido em frasco volumétrico. O sólido foi lavado com pequenas porções do solvente utilizado e o sobrenadante coletado. À 500 μL da solução extraída, adicionou-se 30 μL de uma solução a ser utilizada como padrão interno de quantificação dos produtos de reação (solução de n-octanol, 6×10^{-2} mol/L). Alíquotas desta solução (contendo os produtos da reação e o padrão interno) foram analisadas por cromatografia à gás. Com base nos resultados dos cromatogramas e equação da reta resultante da padronização interna, calculou-se o rendimento de cada reação efetuada.

Com o objetivo de se determinar o tempo ideal de reação, efetuou-se um estudo da formação dos produtos com a variação do tempo. Utilizou-se, para isso, o sistema $\text{Fe}(\text{TDFSP})/\text{HDL}_{\text{GLY}}$ como catalisador e PhIO como oxidante numa proporção 1:50, respectivamente. A reação foi efetuada por um período de 8 h. Na primeira hora, alíquotas foram retiradas do meio reacional e quantificadas a cada 15 min. Depois desse tempo, a análise foi efetuada a cada hora.

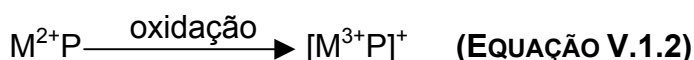
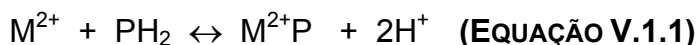
Foram efetuadas também, reações controle (na ausência de ferroporfirina) para todos os processos de imobilização. Nestas reações, todas as condições foram repetidas e em nenhum dos casos, obteve-se formação de produtos superior a 1%.

Após utilização nas reações catalíticas, os sólidos foram separados por centrifugação, lavados em extrator Soxhlet com CH_2Cl_2 e CH_3CN e reutilizados nas reações de oxidação. Em alguns casos, o sólido seco também foi analisado por difração de raios-X (pó).

V- RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1 - Metalação de porfirinas com Fe(III)

A reação geral de metalação de porfirinas pode ser representada pelas equações abaixo¹⁵:



onde PH_2 representa a porfirina neutra base livre.

A maior dificuldade do processo de metalação é encontrar o solvente adequado para solubilização total ou parcial do sal de metal de transição e da porfirina a ser metalada. Em geral, bons solventes para as porfirinas não são adequados ao sal de metal de transição¹⁵. O solvente mais indicado tanto para porfirinas polares como apolares é a N,N'- dimetilformamida (DMF), pois esse solvente solubiliza de maneira adequada, após aquecimento, os sais de metais de transição geralmente usados no processo (acetatos e haletos). Além deste, metanol, etanol, THF e DMSO também são utilizados com sucesso dependendo da porfirina e do sal³.

Nos processos de metalação aqui descritos, foi utilizado DMF, visto que o alto ponto de ebulição deste solvente (153°C) facilita a reação de inserção do íon metálico no anel porfirínico.

Para acompanhar os processos de metalação das porfirinas foram utilizadas técnicas de cromatografia em camada delgada (ccd) e espectroscopia eletrônica.

As porfirinas são ligantes orgânicos que apresentam grande fluorescência vermelho-alaranjada, podendo ser detectadas em concentrações da ordem de 10^{-10} mol/L por métodos fluorimétricos [exceto com íon de Zn (II)]⁶⁰, entretanto, ao serem metaladas perdem a fluorescência⁶¹. Esta propriedade permite acompanhar os processos de metalação. Durante a metalação, amostras das soluções foram

recolhidas e aplicadas em placas e estas submetidas a luz UV ($\lambda=365$ nm). De maneira comparativa ao observado com os ligantes sem o metal, a metalação foi acompanhada pela perda gradual da fluorescência em decorrência da inserção do íon metálico.

Para acompanhar os processos de metalação, foi utilizado também o registro de sucessivos espectros eletrônicos, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 ou 0,5 cm, em comprimentos de onda de 300 a 800 nm.

Para porfirinas metaladas espera-se a diminuição do número de bandas na região do visível nos espectros eletrônicos. Porfirinas, em geral, possuem quatro bandas características na região de 450 a 700 nm⁶². Após metalação, observa-se apenas duas bandas das quatro bandas características nesta região. Além disso, observa-se também o deslocamento da banda Soret para menor comprimento de onda⁶³.

A Figura 9 ilustra espectros de uma porfirina antes e após o processo de metalação. Quando se compara os espectros eletrônica da base livre e da respectiva porfirina metalada, observa-se a diminuição do número de bandas na região da luz visível (de 4 para 2) e ainda a presença da banda Soret característica da porfirina ligeiramente deslocada para menor comprimento de onda. Comparando-se espectros da porfirina metalada com sua respectiva base livre, observa-se alargamento da banda Soret e também diminuição do número de bandas na região da luz visível, fatores característicos da metalação.

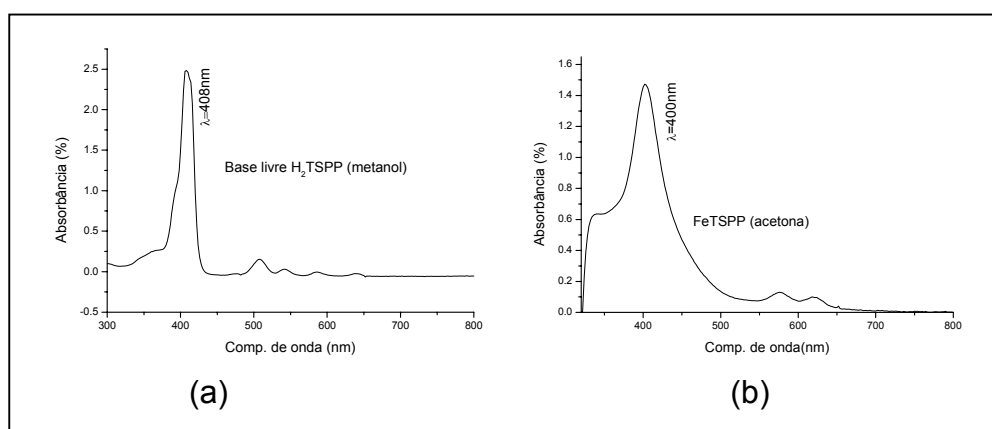


Figura 9 - Espectros de absorção na região do UV-Vis da H₂(TSPP) base livre, em MeOH e metalada, em acetona.

Mesmo comportamento foi observado no processo de metalação das demais porfirinas utilizadas.

Tabela 2 – Posição da banda Soret de porfirinas base livre e metaladas

| Porfirina | base livre (Soret – nm) | metalada (Soret – nm) |
|-----------|-------------------------|-----------------------|
| (TSPP) | 408 | 400 |
| (TDFSP) | 408 | 390 |
| (TCFSP) | 416 | 389 |

V.1.2 - Purificação das ferroporfirinas

Os espectros eletrônicos obtidos após a metalação das porfirinas bem como a ausência de fluorescência indicaram que pouca ou nenhuma porfirina base livre restou após os processos de metalação. Sendo assim, o principal objetivo do processo de purificação é separar o excesso de sal de Fe^{3+} remanescente no material obtido³⁶. Para isso, efetuou-se cromatografia em coluna de resina trocadora de íons do tipo Sephadex. Tentativas de purificação com coluna de sílica ou alumina não levaram a resultados satisfatórios, visto que, a maior parte do material a ser purificado ficou retido na parte superior da coluna.

Após purificação, determinou-se as absorvidades molares (ϵ) das ferroporfirinas ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Absorvidades molares das ferroporfirinas utilizadas neste trabalho.

| Ferroporfirina | ϵ_{Soret} ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) | $\epsilon_{\text{região do visível}}$ ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) |
|----------------|--|--|
| Fe(TSPP) | $1,8 \times 10^4$ (390 nm) | $1,7 \times 10^3$ (504nm) |
| Fe(TPFPP) | $1,3 \times 10^5$ (408nm) | $1,0 \times 10^4$ (504nm) |
| Fe(TPP)Br | $6,8 \times 10^4$ (414nm) | ----- |
| Fe(TDFSP) | $3,7 \times 10^4$ (394nm) | $2,6 \times 10^3$ (530 nm) |
| Fe(TCFSP) | $1,4 \times 10^4$ (410nm) | ----- |

V.2 - Processos de imobilização

Diferentes técnicas de imobilização de ferroporfirinas no suporte HDL contendo ânions glicinato e carbonato intercalados foram efetuadas neste trabalho com objetivo de se obter o catalisador intercalado ou imobilizado firmemente no suporte sólido. Acredita-se que o posicionamento do catalisador no suporte possa direcionar a diferentes resultados catalíticos⁶⁴.

V.2.1 - Imobilização de diferentes ferroporfirinas no HDL utilizando a troca iônica direta

Os HDLs utilizados neste trabalho podem ser representados pelas fórmulas químicas: HDL = $[Zn_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2](CO_3)^{-2}_{0,165}$ e HDL_{gly} = $[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2](NH_2CH_2COO)_{0,25}$ ³³⁻⁴⁷.

HDLs, assim como as argilas naturais, são sólidos lamelares contendo íons intercalados. Os HDLs utilizados neste trabalho apresentam o ânion carbonato, nitrato, sulfato ou glicinato, entre outros, dispostos entre as lamelas da rede Zn-Al-OH e Mg-Al-OH. Sendo assim, espera-se que seja possível inserir novas espécies aniônicas neste tipo de material lamelar pela simples troca iônica, seja ela superficial ou interlamelar.

As porfirinas aniônicas *meso* substituídas com grupos sulfonatofenila são metalocomplexos adequados a este tipo de substituição por apresentarem 4 cargas negativas periféricas no anel porfirínico.

A Figura 10 ilustra esquematicamente o processo esperado para intercalação, por troca iônica direta, de diferentes porfirinas no sólido HDL contendo o ânion carbonato.

Devido a sua carga e raio, os íons CO_3^{-2} presentes entre as lamelas do HDL são bastante estáveis e são substituídos com grande dificuldade⁴⁰. Por este motivo, diversos cuidados devem ser tomados durante o processo de troca iônica. Dentre estes, destaca-se o uso de água desionizada para evitar a presença de diferentes íons que possam interferir no processo de troca, evitando que eles sejam adicionados às lamelas.

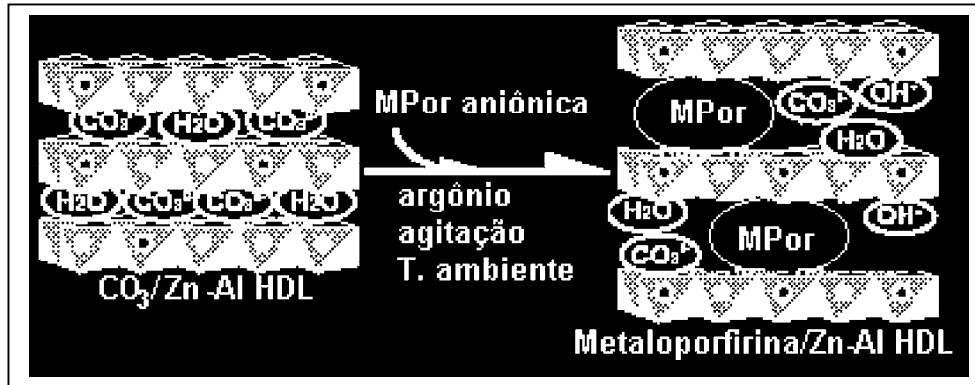


Figura 10 - Representação esquemática do processo de intercalação de porfirinas no HDL⁶⁵.

Além disso, o argônio, ou outro gás inerte, deve ser utilizado para impedir a presença do CO_2 proveniente do ar, já que tem sido observado que o excesso de ar promove a formação de mais íons carbonatos que também impedem o processo eficiente de troca iônica⁴⁵. Outro cuidado é a lavagem das pastilhas de NaOH para a retirada de carbonatos aderidos, antes do preparo das soluções básicas³³.

V.2.1.1 – Estudo comparativo da imobilização de ferroporfirinas neutras e aniônicas no suporte HDL pelo processo de troca iônica direta

A quantidade de matéria de ferroporfirina retida na fase lamelar HDL, pelo processo de troca iônica, foi determinada indiretamente pela quantidade de ferroporfirina presente nos extratos de lavagem do sólido após reação de imobilização, analisados por espectroscopia eletrônica. Os resultados comparativos das imobilizações das ferroporfirinas em HDL são apresentados na Tabela 4.

Em geral, a comparação dos resultados da imobilização de porfirinas aniônicas e neutras no HDL por troca iônica direta indicam que ferroporfirinas aniônicas interagem mais fortemente com a fase lamelar se comparado as neutras [com exceção à porfirina (TCPP) que com a perda de um próton torna-se aniônica]. Para ferroporfirinas neutras, esperava-se que ocorresse liberação da ferroporfirina quando o sólido fosse submetido a lavagem em extrator Soxhlet, visto que, suas interações com o HDL são fracas.

Tabela 4 – Estudo comparativo da imobilização de diferentes ferroporfirinas no HDL.

| Ferroporfirina | Massa HDL(mg) | FePor (mol) | % Imob. | FePor (mol/g HDL) |
|-----------------------|---------------|-----------------------|---------|-----------------------|
| Fe(TSPP) (aniônica) | 200 | $9,30 \times 10^{-6}$ | 100 | $4,65 \times 10^{-5}$ |
| Fe(TDFSPP) (aniônica) | 200 | $1,59 \times 10^{-5}$ | 72 | $5,71 \times 10^{-5}$ |
| Fe(TCPP) (neutra) | 50 | $1,03 \times 10^{-5}$ | 100 | $2,05 \times 10^{-5}$ |
| Fe(TPP)Br (neutra) | 50 | $1,00 \times 10^{-5}$ | <10 | $1,03 \times 10^{-5}$ |
| Fe(TPFPP) (neutra) | 500 | $9,40 \times 10^{-6}$ | <10 | $1,67 \times 10^{-5}$ |

De fato, isto foi observado para a Fe(TPP)Br e a Fe(TPFPP): menos de 10% da quantidade de matéria das porfirinas utilizadas na imobilização ficou retida no HDL. No entanto, observa-se que 100% da quantidade de matéria de Fe(TCPP) foi retida no suporte e não foi observada qualquer liberação da ferroporfirina durante os processos de lavagem. Apesar de a Fe(TCPP) ser uma ferroporfirina neutra (Figura 8), os resultados indicaram que provavelmente houve a desprotonação dos grupos carboxílicos tornando-a aniônica. Como não houve liberação da ferroporfirina nos processos de lavagem pode-se afirmar que as condições de reação de troca iônica de grupos carbonato pela Fe(TCPP) foram favoráveis à desprotonação dos grupos carboxílicos, facilitando a forte interação da ferroporfirina (agora aniônica) com o HDL.

Entre as porfirinas aniônicas, Fe(TDFSPP) e Fe(TSPP) observou-se diferenças na capacidade de imobilização no suporte de 72 a 100%, respectivamente, sugerindo que embora aniônicas, as porfirinas apresentam características distintas que afetam o processo de imobilização.

V.2.1.2 - Caracterização dos sólidos obtidos

V.2.1.2.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos

Uma maneira de verificar se ocorreu a imobilização da metaloporfirina é a observação da cor do suporte antes e após o processo de imobilização. Moléculas coloridas, tais como porfirinas, adsorvem fortemente sobre vários tipos de materiais³.

Os suportes, que geralmente apresentam coloração branca, após reação com o metalocomplexo porfirínico apresentaram cores distintas entre verde intenso a levemente amarelado. Portanto, a variação da cor do suporte e a adsorção indicam que houve um processo de imobilização efetiva, mas nada indicam a respeito do posicionamento dos ânions retidos.

No processo de imobilização das ferroporfirinas Fe(TSPP), Fe(TDFSP) e Fe(TCPP) no HDL por troca iônica, observou-se alteração da cor do suporte de branca para verde intensa após exaustiva lavagem dos sólidos com extrator Soxhlet com os solventes adequados. No entanto, para a ferroporfirina Fe(TPP)Br observou-se uma coloração levemente amarelada. Por ser neutra, não era esperada qualquer interação da mesma com o suporte, porém, a mudança de coloração sugere que uma pequena fração da ferroporfirina ficou retida no suporte (determinado por espectroscopia eletrônica). A coloração observada após a imobilização da Fe(TPFPP) foi verde. A presença dessa intensa coloração possivelmente deve-se ao elevado valor de absorvidade molar desta ferroporfirina ($\epsilon > 2 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) já que, por ser neutra, esta ferroporfirina apresentou menos de 10% de retenção no suporte (Tabela 4).

V.2.1.2.2 - Espectroscopia eletrônica

Os sólidos obtidos no processo de troca iônica foram analisados pela espectroscopia eletrônica, sendo as amostras preparadas em emulsão de óleo Nujol, uma vez que o sólido é insolúvel em qualquer solvente. Esse tipo de preparação de amostras para análise nem sempre conduz a bons resultados, visto que, por serem as amostras opacas à luz visível, a qualidade dos espectros obtidos (dificuldade de visualização de bandas características) não permite a sua interpretação adequada. No entanto, como as porfirinas são compostos de grande absorvidade molar, essas bandas de absorção muitas vezes são observadas, o que pode indicar a presença de ferroporfirinas nos sólidos obtidos.

A banda Soret característica de ferroporfirinas não foi observada no espectro eletrônico do sólido contendo a Fe(TPP)Br [Código: Fe(TPP)/HDL]. Este resultado está de acordo com a pequena quantidade de matéria do complexo retida no suporte

(<10% - Tabela 4). No entanto, espectros dos outros sólidos obtidos, contendo as ferroporfirinas imobilizadas, efetuados em Nujol, apresentam a banda Soret característica na região dos 400nm como mostram os espectros ilustrados na Figura 11.

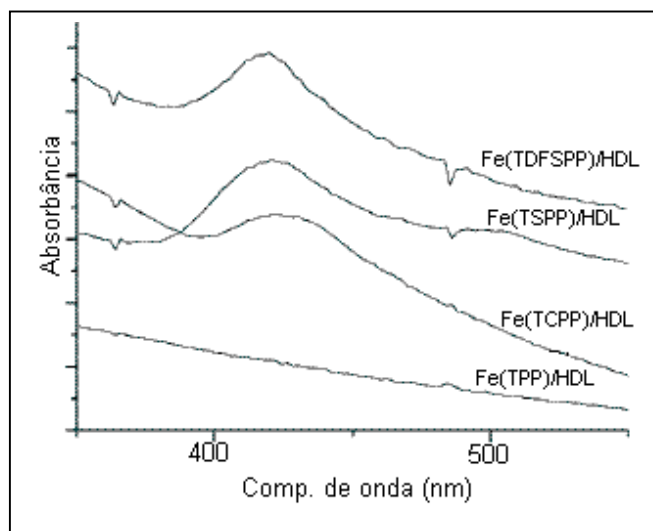


Figura 11 - Espectros eletrônicos, efetuados em emulsão de óleo Nujol, dos sólidos contendo diferentes ferroporfirinas imobilizadas em HDL pelo processo de troca iônica.

Para o sólido contendo a ferroporfirina Fe(TPFPP) [Código: Fe(TPFPP)/HDL] observou-se também a presença da banda Soret característica.

Os espectros característicos de ferroporfirinas obtidos na análise dos sólidos (Figura 11), somando-se às observações feitas durante as reações de imobilização no HDL, indicam a presença das ferroporfirinas no suporte. Esses resultados mostram que as ferroporfirinas não foram removidas nos processos de lavagem em extrator Soxhlet, sugerindo uma interação mais forte com o suporte do que simplesmente uma adsorção física, excetuando-se as ferroporfirinas Fe(TPP)Br e Fe(TPFPP).

V.2.1.2.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Grande parte dos complexos de ferro (III) em sistemas porfirínicos possuem simetrias axiais devido ao ligante macrocíclico. Tais complexos, freqüentemente são pentacoordenados com o íon de ferro (III) localizado um pouco acima do plano porfirínico, com simetria C_{4v} . Um típico espectro de RPE de ferroporfirinas de spin alto exibe dois sinais: $g_{\perp} = 6,0$ e $g_{//} = 2,0$ gauss^{3,66}.

A técnica de RPE foi utilizada para caracterização das ferroporfirinas imobilizadas nos sólidos, quanto ao estado de oxidação do ferro, estado de spin e possíveis distorções do anel porfirínico devido à imobilização. A Figura 12 apresenta alguns dos espectros obtidos no desenvolvimento deste trabalho.

O espectro de RPE registrado para os sólidos obtidos pela imobilização da Fe(TSPP) (Código: Fe(TSPP)/HDL) e Fe(TDFSPP) [Código: Fe(TSPP)/HDL] (Figura 12) apresentam o sinal de RPE em $g = 6,0$ (próximo de 1000–1200 gauss), referente a ferro (III), spin alto com simetria axial, característico de ferroporfirinas⁶⁶. Além disso, pode ser observado também um fraco sinal em $g = 4,3$ (próximo de 1500 gauss). Este sinal sugere a presença da ferroporfirina imobilizada no suporte com distorção rômbrica. Tal desvio da simetria axial tem sido observado nos sistemas porfirínicos imobilizados em suportes inorgânicos tais como sílica, argila e zeólita^{1,66}, sugerindo que o processo de imobilização no suporte HDL pode causar distorções no anel porfirínico. Nenhum sinal de RPE foi observado na região de $g = 2,0$ gauss que indicasse a presença de Fe (III) spin baixo.

Os sólidos obtidos pela imobilização das outras porfirinas analisadas neste trabalho (Fe(TCPP) e Fe(TPP)Br) [Códigos: FePor/HDL] em HDL por troca iônica, também apresentaram espectros de RPE semelhantes indicando que as ferroporfirinas não sofrem modificações de estado de spin ou de estado de oxidação durante os processos de imobilização e apenas a espécie axial e rômbrica estão presentes nos sólidos obtidos. Com essas características, a técnica nos indica a presença de ferroporfirina no suporte.

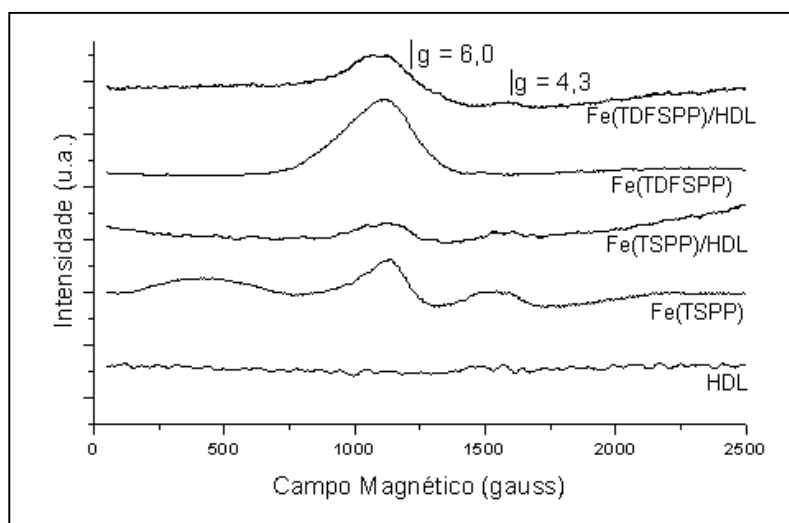


Figura 12 - Espectros de RPE de sólidos registrados a temperatura ambiente.

V.2.1.2.4 - Difractometria de raios-X (pó)

A difratometria de raios-X de pó é uma técnica importante para o acompanhamento dos processos de imobilização de ferroporfirinas em compostos lamelares. A partir de diferenças entre as distâncias interlamelares antes e após os processos, essa técnica é capaz de indicar se houve intercalação entre as galerias do suporte ou se somente houve retenção superficial. O entendimento dos diferentes modos de imobilização da ferroporfirina no suporte é importante quando se pretende utilizar o composto em catálise, pois o posicionamento do catalisador no suporte pode direcionar a seletividade e mesmo a eficiência das reações.

Os resultados de difratometria de raios-X (pó) observados para os sólidos obtidos pelas imobilizações em HDL por troca iônica para Fe(TSPP)/HDL (Figura 13); Fe(TDFSP)/HDL (Figura 13); Fe(TPP)Br/HDL e Fe(TCPP)/HDL, indicam uma distância basal da ordem de 780 pm, característica da fase lamelar. Se o ânion CO_3^{2-} , que causa um espaçamento interlamelar da ordem de 300 pm, fosse efetivamente substituído pelo ânion porfirínico, que possui maior volume, um aumento na distância basal deveria ser observado. Portanto, os difratogramas de raios-X sugerem que os processos de imobilização não resultaram em sólidos contendo ferroporfirinas

intercaladas entre as lamelas do suporte. Como as ferroporfirinas encontram-se imobilizadas nos sólidos, conforme evidenciado pela espectroscopia eletrônica e de RPE, sugere-se que o processo de imobilização das ferroporfirinas pode estar ocorrendo superficialmente nas lamelas do HDL. Bonnet⁶⁷ e col., mostraram que porfirinas base livre são mais facilmente intercaladas, causando expansão no HDL, que as respectivas metalporfirinas. As bases livres têm maior densidade de carga e adaptam-se melhor à superfície interlamelar, possuindo uma distância basal em torno de 900 pm para porfirina com substituintes metila na posição *mesoarila*, variando de acordo com o tamanho dos mesmos [em relação à estrutura da brucita ($d = 480 \text{ pm}$)]⁵¹. Um relato na literatura de intercalação de uma metalporfirina mostra que os autores intercalaram a *meso* tetra-4-sulfonatofenilporfirina de manganês. Observaram por difração de raios-X, um espaçamento basal de 2370 pm referente a uma intercalação perpendicular da metalporfirina no suporte⁸.

A dificuldade de substituição do carbonato deve-se à sua forte interação com a camada de HDL e, como a troca iônica é diretamente dependente da natureza dos íons a serem intercalados, parcial ou nenhuma troca é observada devido a alta concentração dos íons CO_3^{-2} .

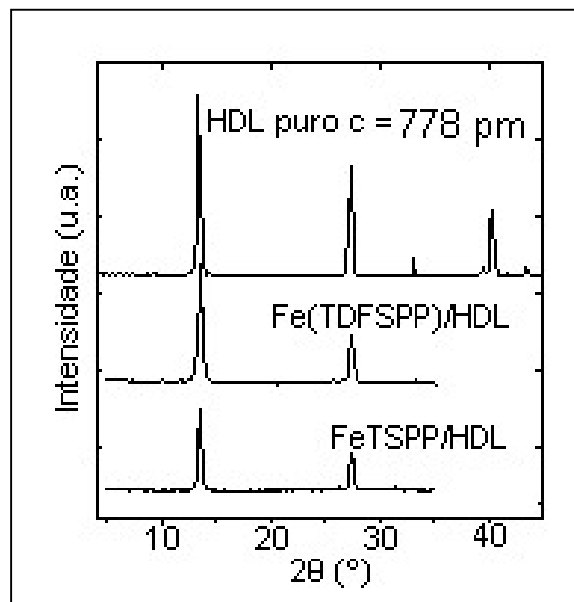


Figura 13 – Difratogramas de raios-X (pó) das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL.

V.2.2 - Imobilização de Fe(TSPP) e Fe(TDFSP) por síntese direta do HDL

Em geral, os métodos de imobilização de metaloporfirinas em suportes lamelares ocorre por troca iônica entre o ânion situado entre as lamelas do suporte e o ânion porfirínico. Essa reação de troca é bastante dificultada quando o ânion a ser trocado possui um grande volume. O método de imobilização por síntese direta das lamelas consiste em construir as lamelas em torno do ânion porfirínico volumoso, utilizando-se sais de metais como precursores. Tomando-se o máximo cuidado para se evitar a formação do íon CO_3^{-2} , tal método pode ser mais eficiente que a simples troca iônica pois a presença desse ânion pode ser evitada. Por este processo foram obtidos os sólidos Fe(TSPP)/ZnAl ($9,20 \times 10^{-5}$ mol de ferroporfirina/g do suporte) e Fe(TDFSP)/ZnAl ($5,42 \times 10^{-5}$ mol/g).

V.2.2.1 - Caracterização dos sólidos obtidos

V.2.2.1.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos

Partiu-se de sais de Zn e Al, ambos brancos e obteve-se sólidos verdes após o processo de imobilização, indicando que as ferroporfirinas ficaram retidas no suporte. A alteração da cor do suporte antes e após tal processo é uma das características que pode indicar a presença da ferroporfirina imobilizada.

V.2.2.1.2 - Espectroscopia eletrônica

A partir da análise dos espectros dos sólidos após processos de imobilização por síntese das lamelas, observa-se a banda Soret característica na região dos 400 nm, indicando presença das ferroporfirinas.

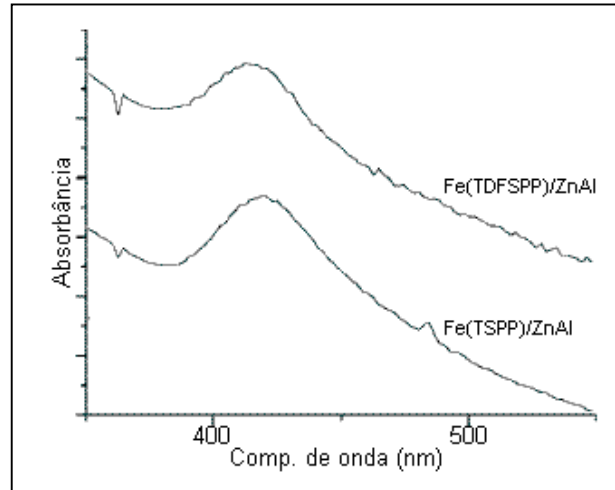


Figura 14 – Espectros de absorção no UV-Vis, em emulsão de óleo Nujol, das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL.

V.2.2.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

O espectro de RPE do sólido obtido pelo processo de imobilização por síntese direta do HDL na presença da ferroporfirina Fe(TDFSPP) (Fe(TDFSPP)/ZnAl) (Figura 15), apresenta os sinais em $g = 6,0$ e $g = 4,3$ gauss referente ao Fe (III), spin alto com simetria axial e rômbrica, respectivamente, característicos de ferroporfirinas⁶⁶.

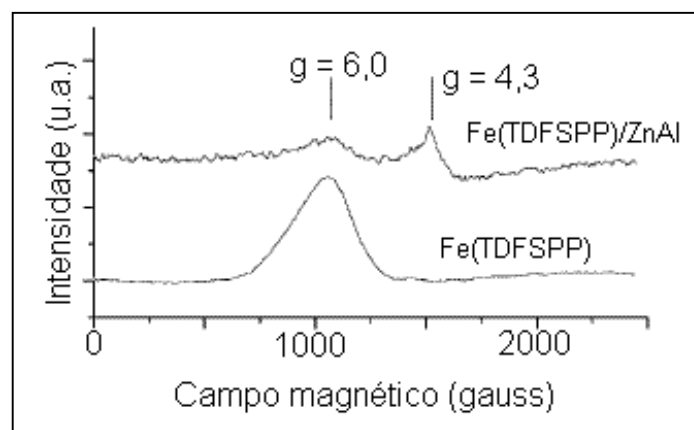


Figura 15 – Espectros de RPE da Fe(TDFSPP), efetuados a temperatura ambiente, antes e após processo de imobilização no HDL.

Não foi observado qualquer sinal de RPE na região de $g = 2,0$ gauss referente a espécies de Fe (III) spin baixo.

O sólido Fe(TDFSP)/ZnAl obtido pelo mesmo método, também apresentou espectro de RPE semelhante indicando presença da ferroporfirina no suporte.

V.2.2.1.4 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma outra ferramenta utilizada na análise dos sólidos obtidos neste trabalho. A técnica não é conclusiva pois as bandas que caracterizam a presença de metaloporfirinas são pouco intensas se comparadas com as bandas do suporte. Tal fato pode estar ocorrendo devido a baixa concentração de ferroporfirinas no suporte (ordem de 1×10^{-5} mol/g), podendo tal concentração ser inferior inclusive ao limite de detecção da técnica. Assim, a caracterização do sólido é dificultada trazendo resultados pouco informativos.

Porém, nesse método de imobilização, apesar de a técnica não detectar presença de ferroporfirina no suporte, mostrou que outros ânions também podem estar intercalados. A partir da Figura 16, pode-se observar uma banda em 1385 cm^{-1} referente ao ânion NO_3^- e duas bandas em 1115 e 619 cm^{-1} referentes ao ânion SO_4^{2-} . Esses ânions são provenientes dos sais precursores utilizados na síntese das lamelas.

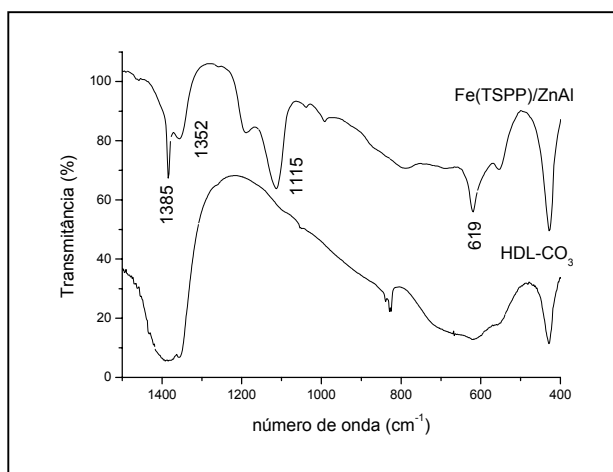


Figura 16 - Espectros de absorção no infravermelho, em KBr, do HDL puro e do HDL contendo a Fe(TSPP).

Além disso, também detecta-se uma contaminação do ânion CO_3^{-2} , caracterizado pela presença da banda em 1352 cm^{-1} ⁶⁸, indicando que, embora todos os cuidados tenham sido tomados para evitar a presença de CO_2 nos processos experimentais, este gás esteve presente levando à formação do íon carbonato.

V.2.2.1.5 - Difratometria de raios-X (pó)

Nos difratogramas de raios-X dos sólidos Fe(TSPP)/ZnAl e Fe(TDFSPP)/ZnAl (Figura 17), obtidos por esse método, observa-se picos com distância basal de 900 e 1190 pm, os quais podem indicar a presença de ferroporfirina entre as lamelas do HDL. No entanto, a presença destes dois picos também pode ser atribuída ao ânion sulfato proveniente do sal precursor, como foi observado pelas análises de infravermelho as bandas em 1115 e 619 cm^{-1} características deste íon^{68,69}. A presença de íons sulfato, bem como carbonato, pode ser justificada devido as propriedades básicas destes ânions que possuem grande afinidade pelas lamelas do HDL.

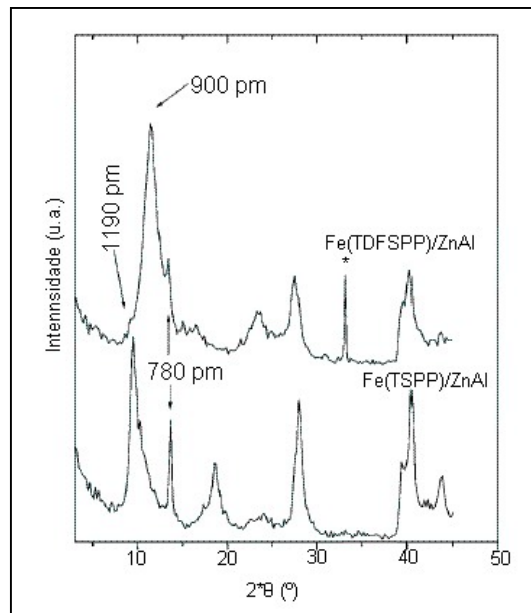


Figura 17 – Difratomogramas de raios-X (pó) das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL pelo processo de síntese das lamelas.

Para os sólidos obtidos pelo método da síntese direta do HDL alguma intercalação era esperada principalmente por se usar condições de controle do carbonato. Entretanto, não se pode afirmar com certeza se a ferroporfirina encontra-se intercalada, mas baseando-se nesta e nas outras técnicas de análise, pode-se afirmar que a ferroporfirina foi imobilizada no sólido HDL.

V.2.3 - Imobilização de Fe(TSP) e Fe(TDFSP) por reestruturação das lamelas

Na imobilização de ferroporfirinas em compostos lamelares, além da imobilização de maneira geral, um dos objetivos procurados tem sido a inserção do ânion porfirínico entre galerias do suporte. Para isso, é importante que no meio da reação não haja outros íons competidores com o íon de interesse. Uma vez que o HDL possui propriedade de se reconstituir após processo de calcinação (efeito memória), onde ocorre decomposição do CO_3^{2-} , esse método foi explorado neste trabalho com a finalidade de se eliminar, ou pelo menos reduzir, a quantidade de tal ânion. A Figura 18, abaixo, ilustra esquematicamente esse processo.

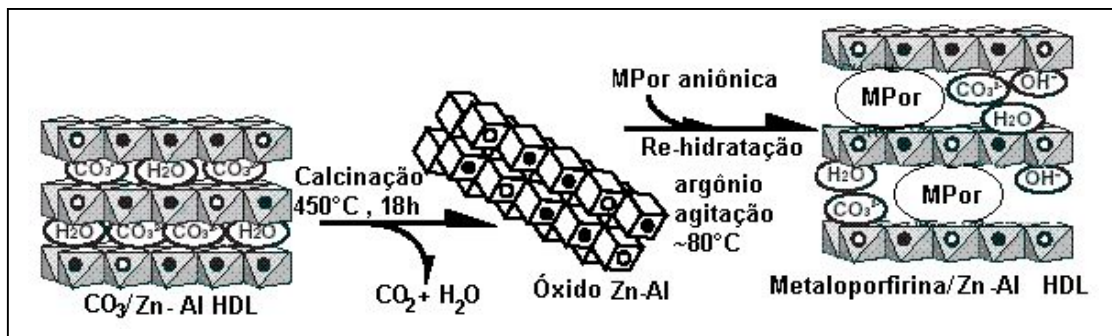


Figura 18 - Representação esquemática dos processos de calcinação, re-hidratação e imobilização envolvendo HDL e porfirina aniônica⁶⁵.

Neste trabalho, obteve-se os sólidos Fe(TSP)/ODL ($9,30 \times 10^{-5}$ mol/g) e Fe(TDFSP)/ODL ($4,43 \times 10^{-5}$ mol/g) por este processo de imobilização, quantificados pela técnica de espectroscopia eletrônica.

V.2.3.1 - Caracterização dos sólidos obtidos

V.2.3.1.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos

Conforme discutido anteriormente (item V.2.1.2.1), para as duas ferroporfirinas, observou-se que após o processo de imobilização, o suporte que possuía coloração branca, tornou-se verde claro. A cor observada é compatível com a imobilização do complexo no suporte.

V.2.3.1.2 - Espectroscopia eletrônica

A partir da análise por espectroscopia eletrônica dos sólidos obtidos por esse processo, observou-se a presença da banda Soret na região em torno de 400 nm (Figura 19). Essa característica confirma presença das ferroporfirinas no suporte.

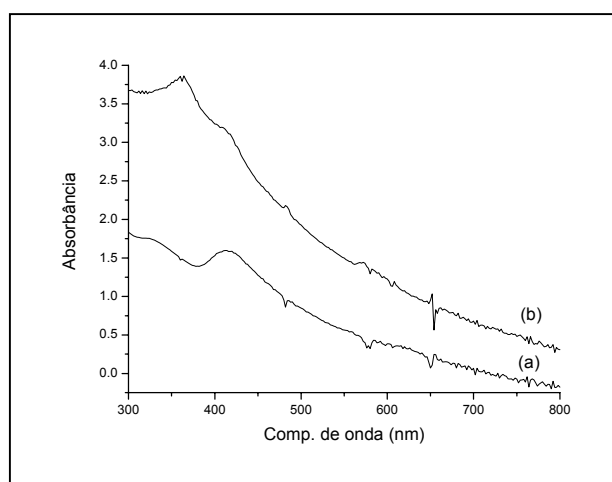


Figura 19 - Espectro de absorção na região do UV-Vis, em emulsão de óleo Nujol, de (a) Fe(TSPP)/ODL e (b) Fe(TDFSPP)/ODL.

V.2.3.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A partir da análise de RPE dos sólidos obtidos pelo processo de imobilização por re-hidratação, foram observados sinais em $g = 6,0$ e $g = 4,3$ gauss referentes ao ferro (III) spin alto, simetria axial e rômbrica, respectivamente (Figura não mostrada

aqui), característicos de ferroporfirinas, podendo-se assim, confirmar sua presença no suporte.

V.2.3.1.4 - Difractometria de raios-X (pó)

O difratograma de raios-X do sólido Fe(TSPP)/ODL obtido pelo processo de imobilização em questão, indica a presença de um pico com distância basal de 780 pm, característico da fase lamelar (Figura 20). Para o sólido Fe(TDFSPP)/ODL, obteve-se resultando semelhante. A partir dos resultados obtidos por essa técnica, sugere-se que o processo de imobilização por reestruturação das lamelas não promove intercalação das ferroporfirinas. Como outras técnicas de análise evidenciaram presença das ferroporfirinas no suporte, ocorreu certamente, uma imobilização na superfície dos cristalitos do HDL obtidos após reestruturação das lamelas.

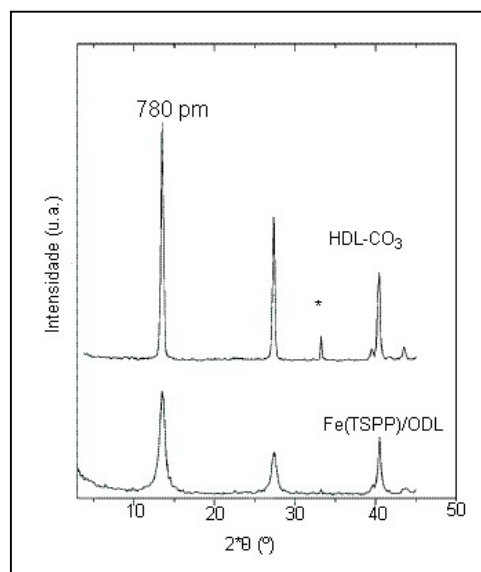


Figura 20 – Difractograma de raios-X (pó) do suporte HDL e Fe(TSPP)/ODL.

V.2.4 - Esfoliação do HDL_{GLY} e imobilização de Fe(TDFSPP) e Fe(TCFSP)

O HDL contendo íons glicinato foi obtido a partir da reação de soluções aquosas de sais de magnésio e alumínio com uma solução básica de glicina a qual encontrava-se na forma de íons glicinato (pH=10). Outros aminoácidos também

podem ser usados (serina, ácido L-aspártico, por exemplo) na obtenção de compostos de intercalação⁴⁰.

O objetivo da esfoliação de compostos lamelares a exemplo do HDL foi desmontar determinada quantidade de lamelas empilhadas uniformemente, através do processo de ultrassom. Desse modo, essas lamelas foram separadas umas das outras para então, no processo de adsorção de ânions, obter-se novamente o composto lamelar empilhado. Na reação efetuada neste trabalho esperava-se que ocorresse a troca do ânion glicinato pela ferroporfirina, que promoveria assim, um novo empilhamento das lamelas e talvez alguma ferroporfirina interlamelar.

O processo de esfoliação é bastante recente e poucas referências relatam o uso de formamida para a sua efetivação^{40,47}. A formamida é utilizada para solvatar os ânions glicinato intercalados entre as lamelas causando grande expansão com rompimento e permanência na forma de monolamelas (Figura 21 a, b). O indicativo da formação dessas monolamelas durante o processo de esfoliação é o aparecimento de uma suspensão com aspecto coloidal devido ao efeito Tindall⁴⁷. Esta suspensão foi observada, neste trabalho, durante a esfoliação do HDL glicinato. Após a adição da ferroporfirina observou-se imediatamente a precipitação de sólido caracterizando o reordenamento lamelar.

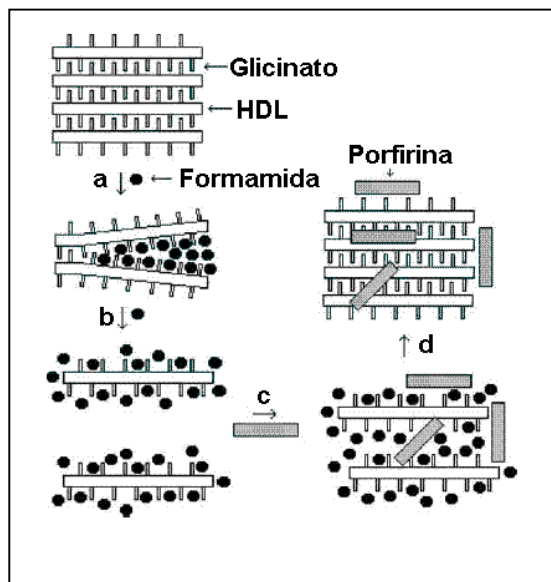


Figura 21 – Proposta de esfoliação do HDL e posterior imobilização de porfirinas no HDL esfoliado⁴⁷.

Por esse processo de imobilização obteve-se os sólidos Fe(TCFSP)/HDL_{GLY} ($1,3 \times 10^{-5}$ mol/g) e Fe(TDFSP)/HDL_{GLY} ($2,5 \times 10^{-5}$ mol/g).

V.2.4.1 - Caracterização dos sólidos obtidos

V.2.4.1.1 - Observação da cor dos sólidos obtidos

Da mesma forma que para os processos de imobilização anteriormente descritos, pôde-se observar mudança de coloração do suporte de branco para verde quando as ferroporfirinas foram adicionadas ao suporte sólido esfoliado, indicando uma imobilização efetiva.

V.2.4.1.2 - Espectroscopia eletrônica

Com o objetivo de se determinar a imobilização das ferroporfirinas no suporte, o sólido foi analisado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. O espectro resultante dessa análise para o sólido Fe(TDFSP)/HDL_{GLY} (Figura 22) apresenta a banda Soret característica na região em torno de 400 nm, indicando presença da ferroporfirina no suporte. Para os sólidos Fe(TCFSP)/HDL_{GLY} e Fe(TSPP)/HDL_{GLY} resultados semelhantes foram obtidos.

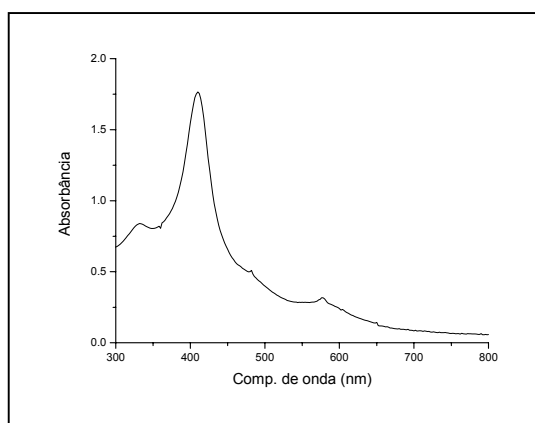


Figura 22 – Espectro de absorção na região do UV-Vis, em emulsão de óleo Nujol, da Fe(TDFSP) imobilizada no HDL_{GLY}.

V.2.4.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A partir da análise do sólido Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY} pela técnica de RPE (Figura 23) foram observados sinais em $g = 5,8$ e $g = 4,3$ gauss, referentes ao ferro (III), spin alto em simetria axial e rômbrica, respectivamente. Para a Fe(TSPP) e a Fe(TCFSP), obteve-se resultado semelhante. O espectro da fase lamelar HDL_{GLY}, antes do processo de imobilização não apresenta sinal de qualquer ferro residual oriundo do processo de síntese do sólido lamelar (Figura 23a). A partir da análise dos sólidos por RPE, foi observada a presença das ferroporfirinas no suporte HDL_{GLY} o qual foi previamente esfoliado.

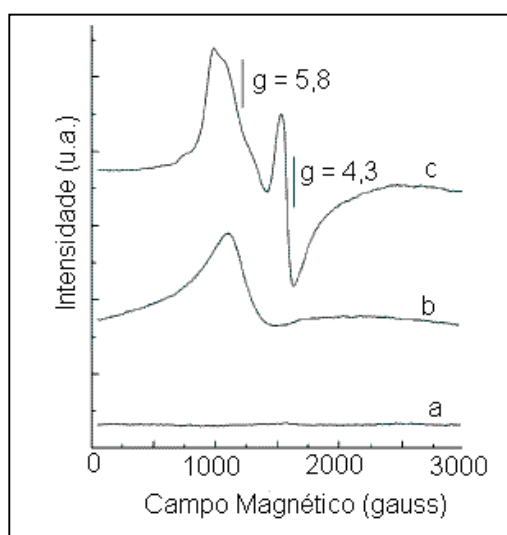


Figura 23 – Espectros de RPE da Fe(TDFSPP) e do HDL_{GLY} antes e após o processo de imobilização (a) HDL_{GLY}, (b) Fe(TDFSPP), efetuados a temperatura ambiente e (c) Fe(TDFSPP)/ HDL_{GLY}, a 77K.

V.2.4.1.4 - Difratometria de raios-X (pó)

O difratograma de raios-X do HDL intercalado com ânions glicinato apresentou três picos com uma distância basal de 780 pm (Figura 24). Observou-se que os sólidos Fe(TSPP)/HDL_{GLY}, Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY} e Fe(TCFSP)/HDL_{GLY} também apresentam picos referentes a uma distância basal igual a distância presente no suporte original HDL_{GLY}. Tal observação indica que no processo de

reestruturação das lamelas do HDL esfoliado na presença das ferroporfirinas não foi obtido nenhum sólido contendo o ânion porfirínico intercalado. Porém, como sua presença foi observada por outras técnicas de análise (RPE e espectroscopia eletrônica) esta imobilização ocorreu na superfície dos cristais e o ânion glicinato continuou intercalado entre as lamelas do HDL reestruturado.

Após imobilização das ferroporfirinas, a intensidade dos picos basais aumentaram, mostrando que a reconstituição das lamelas com um melhor empilhamento ocorreu na presença de ânions porfirínicos, formando uma fase diferente da original, mas ainda contendo o ânion glicinato.

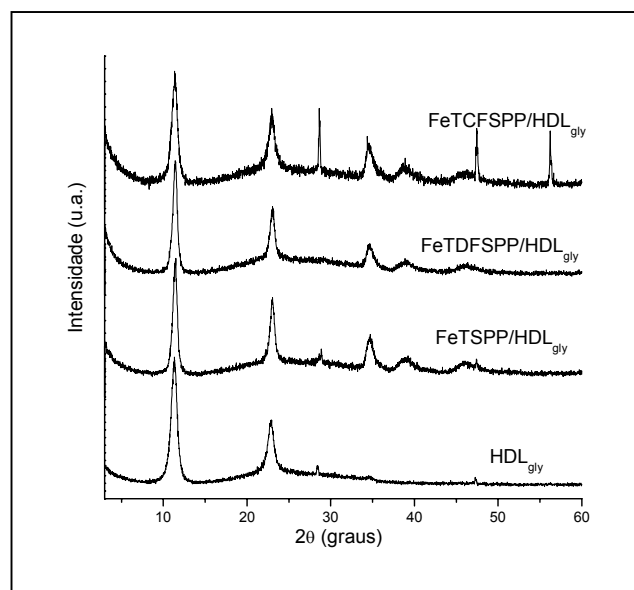


Figura 24 – Difratogramas de raios-X (pó) das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL_{gly}.

V.3 – Comparação dos sólidos obtidos a partir dos diferentes processos de imobilização no HDL

V.3.1 – Sistemas FePor/HDL e FePor/ODL (itens V.2.1 e V.2.3)

Somando-se todas as técnicas de análise (exceto difratometria de raios-X) utilizadas na caracterização das diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL por troca iônica (FePor/HDL) ou por reestruturação das lamelas (FePor/ODL), há a

confirmação da presença das ferroporfirinas no suporte. Porém, pela análise por difratometria de raios-X, não foram observadas alterações significativas nas distâncias basais quando comparadas ao suporte original, sugerindo que as ferroporfirinas foram imobilizadas superficialmente nas lamelas do suporte. Ao utilizar tais sólidos como catalisadores, espera-se obter bons rendimentos catalíticos, visto que, estando o catalisador na superfície do sólido, ele possivelmente não sofrerá impedimentos estéricos impostos pelo suporte. No entanto, não se espera seletividades impostas pelo conjunto suporte-catalisador.

V.3.2 – Sistema FePor/ZnAl (item V.2.2)

No processo de imobilização de ferroporfirinas através da síntese direta do HDL, os resultados experimentais sugerem que pode ter havido uma pequena intercalação das ferroporfirinas. Foram observadas alterações na distância basal de 780 pm para 900 e 1190 pm. Esses picos podem indicar tanto presença de diferentes ânions intercalados (detectados pela técnica FTIR) mas também, presença de ânions porfirínicos intercalados. As demais técnicas de análise indicaram a presença das ferroporfirinas no suporte. Sendo assim, a imobilização pode ter ocorrido entre as lamelas juntamente com outros ânions ou superficialmente. Se a ferroporfirina estiver imobilizada mais internamente no HDL, espera-se um rendimento catalítico inferior aos catalisadores imobilizados superficialmente, já que o acesso dos reagentes fica dificultado. Por outro lado, pode haver uma maior seletividade na formação dos produtos.

V.3.3 – Sistema FePor/HDL_{GLY} (item V.2.4)

O conjunto de técnicas (observação da cor do suporte, espectroscopia eletrônica e de RPE) evidenciaram presença das ferroporfirinas no suporte. Entretanto, através da técnica de difratometria de raios-X, não é observada qualquer expansão interlamelar quando comparado ao HDL original, sugerindo uma imobilização superficial. Porém, como as lamelas são remontadas ao acaso, alguns ânions porfirínicos podem ficar impedidos, tornando-se inacessíveis aos reagentes

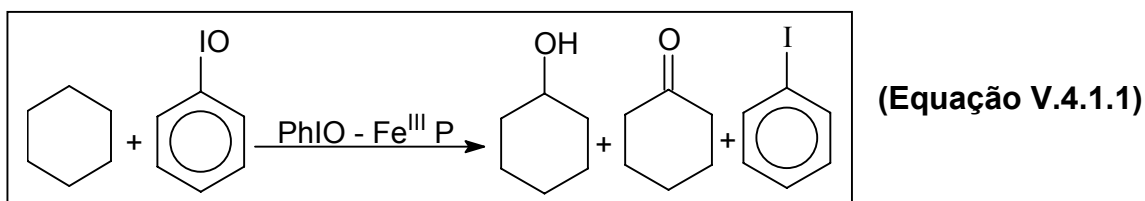
durante as reações catalíticas. Dessa forma, semelhante ao sistema FePor/ZnAl é esperado menores rendimentos, porém, pode haver alguma seletividade na oxidação de substratos orgânicos.

V.4 - Processos catalíticos

V.4.1 – Reações de oxidação do cicloexano

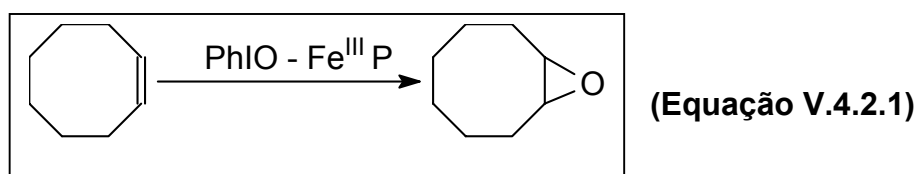
Nas reações de oxidação do cicloexano utilizando-se metaloporfirinas como catalisadores e iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante são formados os produtos cicloexanol e iodobenzeno (PhI), podendo também ser formada a cicloexanona como subproduto (Equação V.4.1.1).

O grande interesse na obtenção dos produtos da oxidação do cicloexano é sua aplicabilidade na indústria, visto que o álcool e a cetona correspondentes são utilizados na produção de fibras têxteis Nylon 6 e Nylon 6.6. O processo usual de oxidação efetuado na indústria requer condições drásticas (pressão = 15 bar e temperatura ~150 °C) e sal de cobalto como catalisador. Essas condições levam à conversão de apenas 4% de álcool e cetona com 80% de seletividade (para álcool + cetona) sendo os outros 20% referentes a subprodutos formados como por exemplo ácido n-butírico, ácido n-valérico e ácido adípico que são provenientes da oxidação do álcool e da cetona formados no processo¹⁹. Tem-se observado que o uso de metaloporfirinas como catalisadores na oxidação do cicloexano favorece a formação dos produtos álcool e cetona em condições brandas¹⁰.



V.4.2 – Reações de oxidação do cicloocteno

Nas reações de oxidação utilizando-se o cicloocteno como substrato, obtém-se o epóxido correspondente (Equação V.4.2.1). Esse tipo de substrato é facilmente oxidado, visto que, a ligação C-H em sistemas contendo duplas ligações, requer menor energia para ser rompida⁷⁰. Por isso, este substrato tem sido utilizado para verificar se o catalisador possui atividade catalítica nas reações de oxidação.

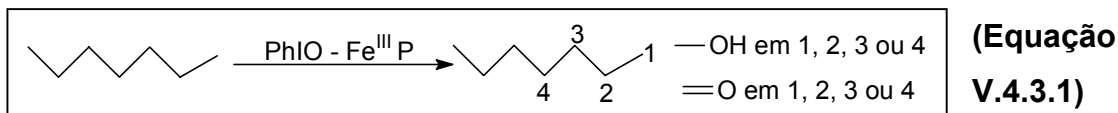


V.4.3 – Reações de oxidação do heptano

Utilizando-se o heptano como substrato na reação de catálise, interessantes informações sobre o desempenho catalítico do composto podem ser obtidas em função dos produtos da reação. Esse substrato pode levar a diferentes álcoois e cetonas (nas posições 1, 2, 3 e 4 da cadeia carbônica - Equação V.4.3.1). Através da análise da regioseletividade da reação, informações sobre a influência do suporte no direcionamento do substrato ao centro catalítico poderão ser inferidas, bem como o posicionamento do catalisador no suporte imobilizante⁵⁸.

Alcanos oxidados na posição terminal como os álcoois ou ácidos lineares são de grande interesse para a indústria química. Os alcanos em geral, possuem ligações C-H inertes, porém os alcanos lineares apresentam resistência à oxidação ainda maior. A maior dificuldade é promover a oxidação terminal nesse tipo de compostos pois maior energia está associada à quebra dessa ligação (de 104 a 95 a 91 kcal mol⁻¹ para átomos de carbono primários, secundários e terciários, respectivamente). Oxidantes como ácido sulfúrico, ácido crômico, permanganato de potássio, entre outros, não são ambientalmente aceitáveis, por isso, não são comumente utilizados. Estudos têm sido feitos na tentativa de se obter catalisadores eficientes, limpos e que possam promover as reações de oxidação em condições brandas e utilizando oxidantes ambientalmente aceitáveis como o peróxido de

hidrogênio, que após a catálise gera apenas H_2O e O_2 . Nesse sentido, tem-se investido no estudo de sistemas porfirínicos como catalisadores para tais reações⁷⁰.



V.4.4 – Condições de reação

As atividades catalíticas dos compostos Fe(TSPP)/HDL, Fe(TSPP)/ZnAl, Fe(TSPP)/ODL, Fe(TDFSPP)/ZnAl, Fe(TDFSPP)/HDL, Fe(TDFSPP)/ODL, Fe(TDFSPP)/HDL_{gly} e Fe(TCFSP)/HDL_{gly} foram investigadas em condições de reação adotadas baseando-se nos trabalhos experimentais anteriormente realizados em nosso grupo⁶⁶. Foram utilizadas proporções de ferroporfirina/oxidante na ordem de 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000 e 1:5000, visando observar a influência da maior ou menor quantidade de oxidante nos resultados de catálise, visto que, tem sido observado que quantidades elevadas de oxidante podem contribuir para a desativação do catalisador levando à destruição oxidativa do anel porfirínico²⁹. As reações foram efetuadas utilizando-se 150 μ L do substrato e 350 μ L de solvente [mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) e acetonitrila (CH_3CN) 1:1]. A mistura foi escolhida, pois, para melhor efeito catalítico, o substrato (solúvel em diclorometano) e o iodosilbenzeno devem ser solúveis ou parcialmente solúveis no meio reacional. Para interromper a reação foi utilizado o sulfito de sódio, um conhecido inibidor da ação oxidante do iodosilbenzeno³. As Tabelas 5-9 apresentam as médias (de três reações ou mais) dos resultados obtidos na investigação da atividade catalítica das diferentes ferroporfirinas suportadas.

Na discussão dos resultados de catálise duas estratégias foram utilizadas: (a) apresenta-se os resultados de uma mesma ferroporfirina imobilizada no HDL por diferentes processos e (b) mostra-se resultados de diferentes ferroporfirinas imobilizadas no HDL pelo mesmo processo. Tais estratégias foram adotadas visando ressaltar os resultados obtidos e melhor entendê-los ora observando as propriedades do sólido obtido, ora observando o catalisador ferroporfirina em si.

V.4.5 – Estudo do tempo ideal de reação utilizando os sistemas FePor/HDL

Visando otimizar a condição de tempo de reação, foi efetuado um estudo da variação do rendimento de reação em função do tempo. Utilizou-se o catalisador Fe(TDFSP)/HDL_{gly} em diferentes tempos de reação de oxidação do cicloexano (Figuras 25, 26 e 27).

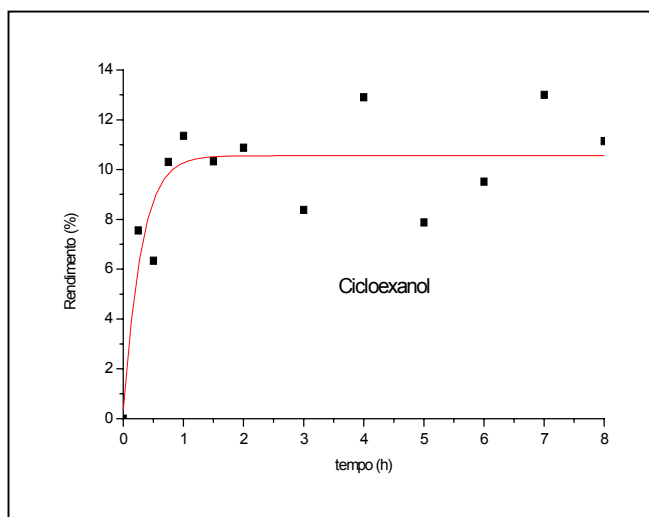


Figura 25 - Determinação do melhor tempo para formação do cicloexanol nas reações de oxidação do cicloexano.

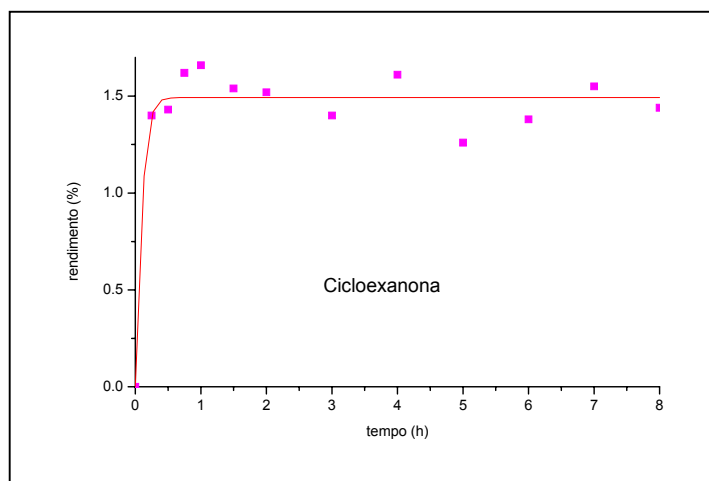


Figura 26 - Determinação do melhor tempo para formação da cicloexanona nas reações de oxidação do cicloexano.

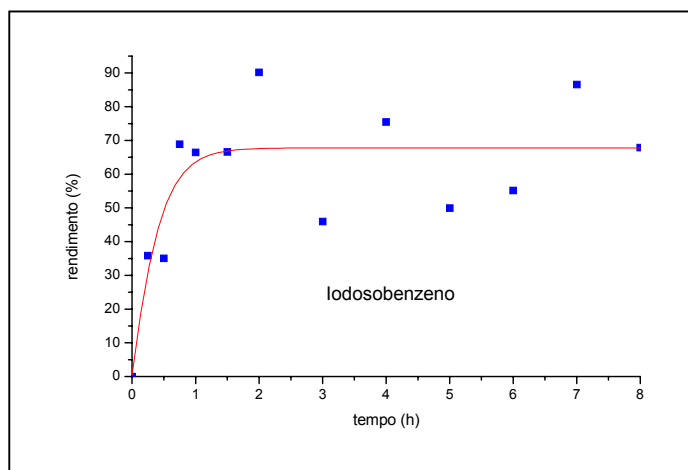


Figura 27 - Determinação do melhor tempo para formação do iodobenzeno nas reações de oxidação do cicloexano.

A partir das Figuras 25, 26 e 27, pode-se prever uma tendência à formação dos produtos já na primeira hora de reação. Observa-se também, uma grande flutuação dos resultados obtidos, podendo-se notar que ora o rendimento da formação dos produtos aumenta, ora diminui. Isso pode ser decorrente principalmente da técnica experimental utilizada. Diferentemente das reações usuais, onde efetua-se a extração do sobrenadante contendo os produtos (a partir de diversas lavagens com solvente), neste experimento as alíquotas de reação foram retiradas do meio reacional. Uma alternativa de redução dessa flutuação seria a efetivação de reações independentes, porém nas mesmas condições, para cada tempo de retirada da alíquota. Isso é facilmente efetuado para sistemas homogêneos, entretanto, em sistemas heterogêneos, maior cuidado é necessário. Esses resultados não podem ser usados como parâmetros cinéticos, mas foram úteis na determinação do tempo ideal de catálise, visto que, com base nos mesmos, a maior parte das reações foram efetuadas entre 1 e 3 h. O curto tempo de reação pode ser mais um indicativo de que as ferroporfirinas encontram-se imobilizadas superficialmente no suporte.

V.4.6- Catalisadores Fe(TSPP)/HDL, Fe(TSPP)/ODL, Fe(TSPP)/ZnAl

Nas reações efetuadas utilizando-se como catalisador a ferroporfirina Fe(TSPP) em catálise homogênea ou imobilizada no HDL por diferentes processos, observou-se baixos rendimentos na formação de álcool e cetona para qualquer relação ferroporfirina/PhIO, ou tempo utilizado nestas reações (Tabela 5). Para todas as condições observou-se que a soma da percentagem de álcool e cetona sempre foi inferior a 5%. Apesar dos baixos rendimentos, obteve-se, em geral, uma maior produção do álcool em relação à cetona (% álcool >> % cetona), comportamento geral observado para ferroporfirinas³³. Na catálise homogênea utilizando-se tal catalisador, não foi observada qualquer formação de álcool ou cetona (Tabela 5).

A produção de iodobenzeno (PhI) também foi controlada para todas as reações efetuadas, visto que, quando o iodossilbenzeno (PhIO) é cataliticamente utilizado para a produção de espécie ativa, o subproduto PhI pode ser observado.

Tabela 5 – Reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela Fe(TSPP) imobilizada no HDL.

| Catalisador | Reação n ^o | FePor:PhIO ^a | tempo (h) | ol ^b (%) | ona ^c (%) | ol/ona (%) ^d |
|---------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Fe(TSPP) | 1 | 1:10 | 1 | --- | --- | ---- |
| Fe(TSPP)/HDL | 2 | 1:5 | 1 | 3 | 2 | 1,5 |
| | 3 | 1:20 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| HDL puro | 4 | 1:20 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| Fe(TSPP)/ZnAl | 5 | 1:5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 6 | 1:20 | 1 | --- | --- | --- |
| | 7 | 1:20 | 3 | --- | 1 | --- |
| Fe(TSPP)/ODL | 8 | 1:5 | 1 | 3 | --- | --- |
| | 9 | 1:20 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ODL puro | 10 | 1:20 | 1 | --- | 3 | --- |

^aproporção de ferroporfirina/doador de oxigênio em quantidade de matéria (mol), rendimento da reação baseado no oxidante; ^bol = cicloexanol; ^cona = cicloexanona e ^dol/ona = %cicloexanol / %cicloexanona.

Obeve-se um rendimento de até 50% de produção de PhI nas reações efetuadas. O consumo de PhIO está diretamente relacionado aos baixos rendimentos da reação de oxidação de cicloexano pelo doador de oxigênio catalisada pelas metaloporfirinas suportadas.

Em geral, alguns fatores podem justificar os baixos rendimentos observados com a Fe(TSPP) imobilizada no HDL: (a) a estrutura do macrocíclico - sendo esta uma porfirina de 1ª geração, não possui grupos ativantes que favoreçam a formação e a estabilização da espécie catalítica ativa ferro-oxo¹⁶; (b) a estrutura do suporte - o arranjo e estrutura do suporte podem estar dificultando o acesso dos reagentes ao macrocíclico ativado. Além disso, os grupos substituintes desta ferroporfirina não protegem o anel porfirínico de oxidações destrutivas. A estrutura das porfirinas de 1ª geração, como é o caso da Fe(TSPP), também não evita fenômenos de agregação (por exemplo dimerização) que também podem justificar a diminuição de atividade catalítica. No entanto, tais fenômenos são minimizados no sistema imobilizado. Porfirinas contendo em sua estrutura grupos eletronegativos, a exemplo dos halogênios, têm mostrado grande capacidade catalítica, visto que, estes substituintes podem aumentar a eletrofilicidade da espécie catalítica ativa⁷¹. Como resultado, espera-se um maior efeito catalítico com porfirinas contendo este tipo de substituintes. De fato, porfirinas contendo átomos de flúor ligados aos substituintes *meso* do anel porfirínico apresentam grande atividade catalítica na oxidação de cicloexano (porfirina de 2ª geração)¹⁶.

V.4.7- Catalisadores Fe(TDFSPP)/HDL, Fe(TDFSPP)/ODL e Fe(TDFSPP)/ZnAl

A ferroporfirina Fe(TDFSPP), imobilizada no suporte inorgânico HDL por diferentes processos, foi utilizada como catalisador na oxidação do cicloexano em diferentes condições. Os resultados de catálise obtidos estão apresentados na Tabela 6. Observa-se que todos os resultados obtidos na catálise heterogênea, utilizando esta ferroporfirina imobilizada, foram superiores aos resultados da catálise homogênea, sugerindo que, apesar desta ferroporfirina apresentar átomos de flúor na estrutura do anel como grupos ativantes, e portanto, capazes de induzir a eficiência catalítica, estes não são substituintes volumosos a ponto de evitar

fenômenos desativantes em solução tais como a dimerização. Além disso, é conhecida a habilidade de porfirinas contendo grupos sulfonatos de formarem agregados do tipo sanduíche através de ligações do tipo van-der-Waals entre os planos porfirínicos⁷¹. A imobilização da ferroporfirina no suporte inorgânico HDL pode estar impedindo tais fenômenos que levam à diminuição da atividade catalítica.

Tabela 6 - Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela Fe(TDFSP) imobilizada no HDL por diferentes métodos.

| catalisador | Reação nº | FePor: PhIO ^a | tempo (h) | ol ^b (%) | ona ^c (%) | ol/ona ^d (%) |
|-----------------------------|-----------|--------------------------|-----------|---------------------|----------------------|-------------------------|
| Fe(TDFSP) | 1 | 1:10 | 1 | 11 | 1 | 11 |
| | 2 | 1:50 | 1 | 13 | 1 | 13 |
| | 3 | 1:500 | 1 | 6 | 2 | 3 |
| Fe(TDFSP)/HDL | 4 | 1:10 | 1 | 42 | 2 | 21 |
| | 5 | 1:10 | 6 | 79 | 5 | 16 |
| | 6 | 1:50 | 1 | 37 | 4 | 9 |
| 1 ^a reutilização | 7 | 1:10 | 1 | 66 | 2 | 33 |
| 2 ^a reutilização | 8 | 1:10 | 1 | 65 | 2 | 32 |
| Fe(TDFSP)/ODL | 9 | 1:10 | 1 | 44 | 5 | 9 |
| | 10 | 1:100 | 1 | 20 | 1 | 20 |
| Fe(TDFSP)/ZnAl | 11 | 1:5 | 1 | 44 | 2 | 22 |
| | 12 | 1:10 | 1 | 42 | 2 | 21 |
| | 13 | 1:10 | 3 | 50 | 2 | 25 |
| | 14 | 1:10 | 6 | 47 | 3 | 16 |
| | 15 | 1:50 | 1 | 24 | <1 | --- |
| 1 ^a reutilização | 16 | 1:10 | 1 | 51 | 2 | 25 |
| | 17 | 1:10 | 3 | 42 | 2 | 21 |

^aproporção de ferroporfirina/doador de oxigênio em quantidade de matéria (mol), rendimento da reação baseado no oxidante; ^bol = cicloexanol; ^cona = cicloexanona; ^dol/ona = %cicloexanol / %cicloexanona.

A catálise heterogênea com Fe(TDFSP) mostrou-se bastante eficiente na oxidação do cicloexano a álcool e cetona correspondentes se comparado a catálise homogênea. A melhor condição de catálise encontrada foi a proporção molar de 1:10 (catalisador:PhIO) com 6 h de reação onde obteve-se um rendimento total de aproximadamente 90%. Observa-se também um consumo total do oxidante, monitorado pela formação do subproduto PhI.

Outra vantagem da catálise heterogênea é a reutilização do catalisador, o qual pôde ser recuperado facilmente. Observa-se que o catalisador não perdeu sua eficiência catalítica mesmo após as primeira e segunda reutilizações. Além disso, sua eficiência foi superior a observada na primeira utilização (nas mesmas condições), sugerindo que, após o processo de utilização e recuperação do sólido, a ferroporfirina possa ter adquirido um melhor arranjo no HDL, fator esse que favoreceu a catálise.

De forma geral, os resultados obtidos com o sistema Fe(TDFSP)/HDL mostraram-se semelhantes ao sistema Fe(TDFSP)/ODL. No entanto, mais reações com o sistema ODL são necessárias para confirmar esta tendência. Ao se comparar os rendimentos do catalisador ferroporfirínico imobilizado no HDL, ODL e ZnAl, nas mesmas condições, os resultados são muito semelhantes (1:10, 1 h de reação, Tabela 6). No entanto quando a reação ocorre por 6 h (HDL e ZnAl) observa-se um aumento no rendimento para HDL. Enquanto no sistema HDL o catalisador parece estar preferencialmente imobilizado na superfície do sólido lamelar (como indicado pela análise de raios -X), no ZnAl, parece estar imobilizado em posição mais interna. Isso pode justificar o menor rendimento, dificultando o acesso do oxidante ao sítio ferroporfirínico ou ainda dificultando a saída dos produtos a serem quantificados. Este catalisador também apresenta uma seletividade para a formação do álcool, bem como, capacidade de reutilização com grande sucesso. No entanto, o rendimento da reutilização foi semelhante ao da primeira utilização diferenciando-se do sistema HDL. Estes dados somados corroboram para sugerir que diferentes formas de imobilização da ferroporfirina no sólido inorgânico são obtidas dependendo da maneira utilizada no processo de imobilização.

Na catálise heterogênea utilizando-se o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante e cicloexano como substrato, obteve-se um rendimento total inferior a 2%

(ol + ona correspondentes). Em reações homogêneas não observou-se qualquer formação de produto.

Doadores de oxigênio contendo ligações O-O, como alquiperóxidos e H_2O_2 podem promover dois modos de clivagem da ligação: homolítica e heterolítica. A clivagem homolítica origina uma espécie incapaz de abstrair um hidrogênio do substrato e oxidá-lo. Outra desvantagem do uso deste tipo de oxidante é a formação de radicais alcoxi responsáveis por baixos rendimentos e perda da estereoespecificidade nas reações de epoxidação. Ainda, uma reação entre o peróxido e FePor pode ocorrer de forma heterolítica, mas a espécie ativa formada pode reagir com outra molécula de peróxido desencadeando uma decomposição do mesmo¹⁹. Esses processos somados com a tendência à decomposição e o desproporcionamento do peróxido de hidrogênio, principalmente na presença de superfícies contendo íons de metais, podem justificar o baixo rendimento dessas reações.

Com o objetivo de se obter maiores rendimentos nas reações com H_2O_2 , utilizou-se o co-catalisador Imidazol. Este reagente desempenha dois papéis no sistema $Im-M(V)=O$: (a) atua como ligante axial do metal podendo permitir uma densidade eletrônica sobre o metal suficiente para facilitar a clivagem heterolítica da ligação O-O e (b) age como um catalisador ácido-base facilitando a desprotonação da H_2O_2 e a saída da água²⁵. Porém, para essas reações tanto no sistema heterogêneo quanto homogêneo, obteve-se rendimento total inferior a 2% (ol + ona).

V.4.8 - Catalisadores Fe(TDFSP)/HDL_{gly} e Fe(TCFSP)/HDL_{gly}

Além da Fe(TDFSP), uma porfirina contendo átomos de cloro e flúor [Fe(TCFSP)] também foi imobilizada no HDL pelo processo de esfoliação (Figura 21) e utilizada como catalisador em reações de oxidação.

O cicloocteno é um substrato mais facilmente oxidado que um cicloalcano, por exemplo o cicloexano, pois a quebra da dupla ligação requer menos energia do que uma ligação simples⁷⁰. Esse substrato foi passado em coluna contendo alumina instantes antes de ser utilizado nas reações, visto que, como é mais facilmente oxidado, já pode conter o composto oxidado antes da reação. Os sólidos

(Fe(TDFSPP)/HDL_{gly}) e (Fe(TCFSPSP)/HDL_{gly}) foram utilizados como catalisadores frente a este substrato.

Nas reações de oxidação efetuadas não foi observada qualquer desancoragem da ferroporfirina (análise por espectroscopia eletrônica), mesmo quando o substrato foi usado em excesso (FePor:substrato 1:1000) em mistura de solventes (CH₂Cl₂ + CH₃CN 1:1, v/v) e diferentes proporções de oxidante. Os resultados de até 88% (Tabela 7) de produção do ciclooctenóxido somado ao grande consumo de PhIO (monitorado pela presença do PhI), indicaram que os sólidos apresentam excelente atividade catalítica frente a esta oxidação. Observa-se que, ao aumentar-se a proporção molar catalisador:oxidante de 1:20 para 1:50 o rendimento catalítico mantém-se praticamente constante. Esse resultado, juntamente com o número de turnover maior que 20 para a proporção molar 1:50 (FePor/PhIO), (Tabela 7, reações 2 e 4) indicam que as ferroporfirinas são estáveis às condições oxidativas do meio quando ancoradas no suporte e o acesso dos reagentes aos sítios de ferro para gerar a espécie catalítica ativa e os produtos é possível.

Tabela 7 - Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloocteno catalisadas por Fe(TDFSPP) e Fe(TCFSPSP) suportadas no HDL_{GLY}.

| Catalisador | Reação n ^o | FePor:PhIO ^a | tempo (h) | epóxido ^b (%) | PhI ^c (%) | TON ^d |
|--------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------|--------------------------|----------------------|------------------|
| Fe(TDFSPP)/HDL _{GLY} | 1 | 1:20 | 1 | 77 | 85 | 17 |
| | 2 | 1:50 | 1 | 75 | 85 | 24 |
| Fe(TCFSPSP)/HDL _{GLY} | 3 | 1:20 | 1 | 88 | 98 | 20 |
| | 4 | 1:50 | 1 | 86 | 90 | 41 |

^aproporção de ferroporfirina/doador de oxigênio em quantidade de matéria (mol), rendimento da reação baseado no oxidante; ^bciclooctenóxido; ^ciodobenzeno; ^dnúmero de turnover (número de vezes que o catalisador é utilizado por ciclo catalítico). É determinado pela razão Σ mol de produtos/mol de catalisador.

Os catalisadores (Fe(TDFSPP)/HDL_{gly}) e (Fe(TCFSPSP)/HDL_{gly}) também foram utilizados nas reações de oxidação do cicloexano, um substrato mais inerte (Tabela 8). A conversão catalítica do cicloexano a cicloexanol e cicloexanona foi observada

para ambos catalisadores. Em todos os casos, é observada uma maior formação de álcool em relação à cetona, sugerindo que as ferroporfirinas imobilizadas apresentam uma boa seletividade para o álcool³³.

A baixa solubilidade das ferroporfirinas na mistura de solventes CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1, v/v) em catálise homogênea certamente é um importante fator responsável pelos baixos rendimentos da catálise em solução. A maior possibilidade de interação molecular da Fe(TDFSPP) em solução pode ser outro fator que justifica a baixa atividade catalítica observada na catálise homogênea porque pode haver formação do complexo μ -oxo^{16,27a,73}. A degradação oxidativa em solução é freqüentemente a responsável pelos baixos rendimentos em reações catalíticas utilizando-se metaloporfirinas¹⁶. Nas reações utilizando-se Fe(TDFSPP) (reações 1 a 3) ou Fe(TCFSP) (reações 12 a 15) destruições podem ser significantes para causar a diminuição do rendimento catalítico para proporção molar acima de 1:100 (FePor/PhIO). Porém, quando se aumenta a proporção de 1:10 para 1:50 (FePor/PhIO), [reações 1 e 2 para Fe(TDFSPP) e 12 e 13 para Fe(TCFSP)] a destruição é desprezível porque a atividade catalítica de ambas aumenta como esperado para as porfirinas de segunda geração, que são capazes de resistir à destruição oxidativa devido sua estrutura estérica e eletrônica.

Comparando-se a catálise homogênea das diferentes ferroporfirinas Fe(TDFSPP) (reações 1 a 3) e Fe(TCFSP) (reações 12 a 15), observa-se melhores rendimentos para a porfirina contendo cloro em sua estrutura. Como é mais volumoso que o flúor, o cloro pode promover uma maior proteção contra a dimerização da ferroporfirina, bem como evitar a destruição oxidativa do anel porfirínico pelo contato entre espécies ativadas. No entanto, em maiores relações FePor/PhIO, observa-se a desativação do catalisador, visto que o rendimento da reação é reduzido a 5% (1:500, reação 15).

Na Tabela 8 observa-se que, na catálise homogênea, melhores rendimentos foram observados para a Fe(TCFSP) se comparada a Fe(TDFSPP). Neste caso, cada cloro substituído na posição *meso*-fenila do anel porfirínico na Fe(TCFSP) pode impedir interações moleculares (que podem desativar por destruição ou dimerização da porfirina) e facilitar formação da espécie catalítica ativa^{16,27a,73}.

Tabela 8 - Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas por Fe(TDFSP) e Fe(TCFSP) imobilizadas no HDL_{GLY}.

| Catalisador | Reação n ^o | FePor:PhIO ^a | tempo (h) | ol ^b (%) | ona ^c (%) | ol/ona ^d (%) | TON ^e |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------|
| Fe(TDFSP) | 1 | 1:10 | 1 | 11 | 1 | 11 | 2 |
| | 2 | 1:50 | 1 | 13 | 1 | 13 | 11 |
| | 3 | 1:500 | 1 | 6 | 2 | 3 | 42 |
| Fe(TDFSP)/HDL _{GLY} | 4 | 1:10 | 1 | 20 | --- | --- | 2 |
| | 5 | 1:10 | 3 | 45 | 6 | 7 | 6 |
| | 6 | 1:50 | 1 | 15 | 3 | 5 | 10 |
| | 7 | 1:500 | 1 | 9 | --- | --- | 62 |
| | 8 | 1:500 | 3 | 20 | 4 | 5 | 138 |
| | 9 | 1:500 | 6 | 26 | 4 | 6 | 222 |
| 1 ^a reutilização | 10 | 1:10 | 3 | 80 | 11 | 7 | 17 |
| 2 ^a reutilização | 11 | 1:10 | 3 | 85 | 11 | 8 | 10 |
| Fe(TCFSP) | 12 | 1:10 | 1 | 20 | 2 | 10 | 1 |
| | 13 | 1:50 | 1 | 48 | 3 | 16 | 3 |
| | 14 | 1:100 | 1 | 10 | 1 | --- | 4 |
| | 15 | 1:500 | 1 | <5 | --- | --- | 13 |
| Fe(TDFSP)/HDL _{GLY} | 16 | 1:100 | 1 | 4 | --- | --- | 1 |
| | 17 | 1:100 | 3 | 15 | --- | --- | 18 |
| | 18 | 1:1000 | 1 | 3 | --- | --- | 37 |
| | 19 | 1:1000 | 3 | 6 | --- | --- | 70 |
| 1 ^a reutilização | 20 | 1:100 | 3 | 1 | --- | --- | 2 |
| 2 ^a reutilização | 21 | 1:100 | 3 | 1 | --- | --- | 4 |
| HDL _{GLY} puro | 22 | 1:5 | 1 | --- | --- | --- | --- |

^aproporção de ferroporfirina/doador de oxigênio em quantidade de matéria (mol), rendimento da reação baseado no oxidante; ^bol = cicloexanol; ^cona = cicloexanona; ^dol/ona = %cicloexanol / %cicloexanona; ^enúmero de turnover (número de vezes que o catalisador é utilizado por ciclo catalítico). É determinado pela razão Σ mol de produtos/mol de catalisador.

Após imobilização, os melhores resultados catalíticos foram observados para a Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY} em comparação com a Fe(TCFSPSP)/HDL_{GLY} sob mesmas condições de reação. Esse resultado pode estar relacionado ao acesso do PhIO e do substrato ao sítio ativo do ferro devido ao menor tamanho do substituinte flúor em comparação ao cloro na Fe(TCFSPSP)^{27a,72}. Além disso, o processo de imobilização evita, em catálise heterogênea, qualquer interação molecular possível em catálise homogênea, principalmente quando baixa porcentagem de ferroporfirina imobilizada no sólido HDL_{GLY} (2-3%) é usada.

Na catálise heterogênea, em geral, foi observado que o rendimento da conversão do cicloexano aos seus respectivos produtos aumenta com o aumento do tempo de reação de 1 para 3 h para as duas ferroporfirinas (reações 4-5 para Fe(TDFSPP) e 16-17 para Fe(TCFSPSP), Tabela 8). Por outro lado, quando a razão molar FePor/PhIO aumenta (1:500), a atividade catalítica diminui sugerindo que o grande excesso de oxidante pode estar bloqueando o acesso dos reagentes ao sítio do ferro e/ou destruição do catalisador. Esse fenômeno é ainda mais notável para a Fe(TCFSPSP) que possui em sua estrutura substituintes mais volumosos. Esse resultado também reforça a idéia de que o acesso dos reagentes ao sítio do ferro é um fator importante na atividade catalítica quando as ferroporfirinas são imobilizadas no HDL_{GLY}.

Nessa forma de imobilização, a Fe(TDFSPP) apresenta menor atividade catalítica se comparado com os casos discutidos anteriormente (Tabela 6). A forma com que o HDL foi remontado sobre os ânions porfirínicos pode estar impedindo o acesso do oxidante ao sítio catalítico da ferroporfirina. Por isso, embora tenha-se esperado maiores rendimentos catalíticos, obteve-se rendimentos menores que para a mesma ferroporfirina imobilizada em HDL (90%).

É interessante observar que quando se compara as reações utilizando os catalisadores Fe(TDFSPP)/ZnAl (Tabela 6) e Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY} (Tabela 8) nas mesmas condições (1:10 e 3 h), os desempenhos catalíticos são semelhantes, sugerindo que a ferroporfirina encontra-se ancorada de forma semelhante no suporte obtido por diferentes métodos.

Na reação de oxidação do cicloexano utilizando-se somente o suporte HDL_{GLY} sem presença da ferroporfirina (reação 22), obteve-se rendimentos muito baixos

(menores de 1%) sob mesmas condições, indicando que o efeito catalítico é atribuído à presença da ferroporfirina adsorvida.

V.4.8.1 – Reutilização dos catalisadores

Os sólidos utilizados nas reações de catálise foram recuperados por centrifugação, lavados em extrator Soxhlet com diclorometano por aproximadamente 30h, secos em estufa a 70°C e reutilizados. Para o sistema Fe(TDFSP)/HDL_{gly} observou-se praticamente o dobro de rendimento se comparado às mesmas condições da primeira utilização (Tabela 8, reações 5 e 10). Na segunda reutilização o sólido foi exaustivamente lavado com diclorometano e centrifugado e o rendimento foi semelhante à primeira reutilização (Tabela 8, reação 11). O aumento do rendimento catalítico após lavagem sugere um reordenamento dos ânions porfirínicos na fase lamelar, facilitando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo⁷³. Os sólidos recuperados, lavados e secos foram analisados por difratometria de raios-X (pó). O que se observou foi um sólido totalmente cristalino com formação de uma nova fase lamelar (d = 690 pm) (Figura 26).

Os sólidos lavados após utilização como catalisadores também foram submetidos à análise por RPE, porém, não foi observada qualquer diferença nos sinais característicos antes e após processo de utilização e lavagem.

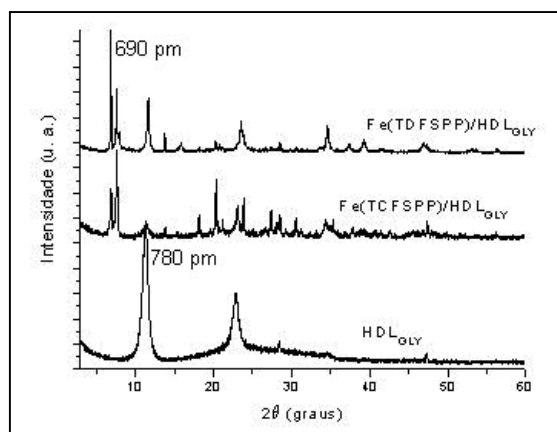


Figura 28 – Difratometria de raios-X (pó) dos sólidos utilizados em reações de oxidação, após lavagem em extrator Soxhlet com CH₂Cl₂.

Efetou-se também as análises de raios-X dos sólidos lavados com água desionizada e ainda de uma reação controle (teste) contendo os componentes de reação, excetuando-se o catalisador. Na Figura 29, observa-se que a nova fase lamelar está presente na reação controle, portanto não pertence ao catalisador.

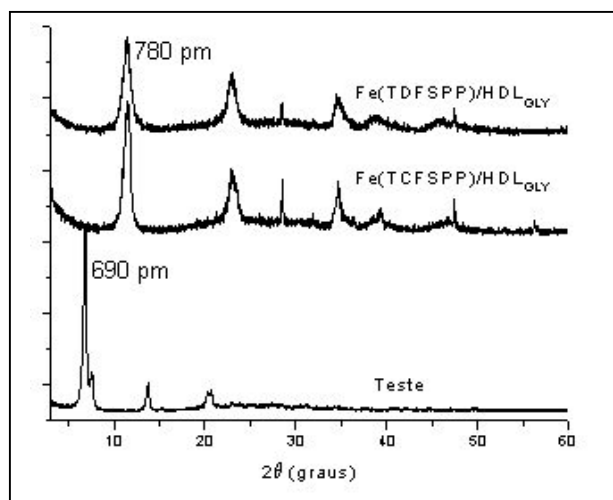


Figura 29 – Difratomogramas de raios-X (pó) dos sólidos utilizados em reações de oxidação, após lavagem em extrator Soxhlet com DCM e água desionizada e reação teste.

Provavelmente, a cristalinidade do sólido após catálise deve-se à presença do sulfito de sódio utilizado na inibição da ação do oxidante ao término de cada reação. Quando o sólido é lavado com solventes orgânicos, este composto permanece, já que é insolúvel no meio, porém, a lavagem com água elimina o composto iônico e o difratograma torna-se semelhante ao original (Figura 24). Portanto, embora o catalisador recuperado e pronto para reutilização não apresente nenhuma diferença no difratograma de raios-X, os resultados de catálise foram superiores confirmando o melhor posicionamento do catalisador no suporte.

Os sólidos Fe(TDFSP)/HDL_{gly} e Fe(TCFSP)/HDL_{gly} foram utilizados também como catalisadores na oxidação de heptano. Os resultados catalíticos observados aqui foram baixos (Tabela 9), quando comparados com a utilização de substratos cíclicos (cicloexano e cicloocteno). Além disso, não se observou seletividade para qualquer uma das posições estudadas. Promover oxidação de alcanos lineares é mais difícil que oxidar substratos cíclicos devido a sua maior estabilidade. Reações com metaloporfirinas em sistemas homogêneos mostram

seletividade para oxidação na posição 2, pois é necessário menos energia que para a posição 1, por exemplo³⁴. Apenas Suslick⁷⁴ e col. observaram alguma seletividade para a posição 1 do hexano quando utilizaram porfirinas estericamente impedidas. No entanto, os rendimentos totais foram inferiores a 5%.

Tabela 9 - Resultados obtidos nas reações de oxidação do heptano catalisadas pela Fe(TDFSP) e Fe(TDFSP) suportadas no HDL_{Gly}.

| catalisador | Reação n ^o | FePor:PhIO ^a | tempo (h) | rend. ol ^b (%) | rend. ona ^c (%) |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------|------------------------------|-------------------------------|
| Fe(TDFSP) | 1 | 1:5 | 1 | 6 | 2 |
| Fe(TDFSP)/HDL _{Gly} | 2 | 1:5 | 1 | <1 | 6 |
| | 3 | 1:10 | 3 | 4 | 15 |
| | 4 | 1:10 | 6 | 6 | 19 |
| | 5 | 1:500 | 1 | 2 | 7 |
| | 6 | 1:500 | 1 | <1 | <1 |
| | 7 | 1:500 | 3 | <1 | 3 |
| | 1 ^a reutilização | 8 | 1:10 | 3 | 33 |
| 2 ^a reutilização | 9 | 1:10 | 3 | 10 | 8 |
| Fe(TCFSP) | 10 | 1:5 | 1 | 17 | 1 |
| Fe(TCFSP)/HDL | 11 | 1:20 | 3 | --- | 4 |
| | 12 | 1:20 | 6 | 2 | 3 |
| | 13 | 1:500 | 1 | --- | 2 |
| | 14 | 1:500 | 3 | 2 | 0 |
| 1 ^a reutilização | 15 | 1:500 | 1 | --- | --- |
| 2 ^a reutilização | 16 | 1:500 | 1 | --- | --- |

^aproporção de ferroporfirina/doador de oxigênio em quantidade de matéria (mol); ^brend. total de álcool (2-heptanol + 3-heptanol); ^c3-heptanona. O produto de oxidação oxidado na posição 4 (4-heptanol) não foi quantificado devido a falta de disponibilidade do respectivo padrão. Porém espera-se que o resultado seja semelhante ao resultado de 3-heptanol, uma vez que mesma quantidade de energia está envolvida na quebra da ligação C-H de ambos.

Thomas⁷⁰ e col. efetuaram catálise dos n-alcenos utilizando zeólitas metaladas com Co e Fe obtendo até 70% de formação total dos produtos e

seletividade para o carbono 1. Embora para algumas reações aqui realizadas (1:10, 3 e 6h), o consumo de oxidante tenha sido praticamente total (100% de Phi formado), o rendimento máximo obtido foi de 25%, mostrando que grande parte do oxidante não foi usado na oxidação do substrato. Apesar disso, o resultado obtido nesse trabalho é bastante promissor. Efetuar a otimização das condições de reação, bem como utilizar diferentes catalisadores para o processo, pode conduzir a melhores rendimentos e seletividade.

Obteve-se também rendimentos catalíticos superiores para a Fe(TCFSP) na catálise homogênea e inferiores na catálise heterogênea quando comparados com rendimentos da Fe(TDFSP), conforme discutido anteriormente (item V.4.7). Para o sistema Fe(TDFSP)/HDL_{gly}, a primeira reutilização apresentou resultados superiores à primeira utilização (Tabela 9, reações 3 e 8) e a segunda reutilização apresentou resultado semelhante à primeira indicando que o catalisador mantém sua eficiência.

VI - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observou-se nesse trabalho que a imobilização das ferroporfirinas aniônicas no suporte lamelar HDL, como esperado, ocorreu por interação eletrostática visto que, porfirinas neutras, a exemplo da Fe(TPP)Br, são fracamente imobilizadas neste suporte. O fato das ligações envolvidas na imobilização da Fe(TSPP) (aniônica) e Fe(TCPP) (neutra, porém aniônica com a perda de um próton) serem fortes, não foi observada nenhuma desancoragem das ferroporfirinas, mesmo após várias horas de lavagem do sólido em condições drásticas do extrator Soxhlet.

O conjunto de resultados obtidos com as diferentes análises dos sólidos evidenciaram a presença das ferroporfirinas no suporte, após diferentes processos de imobilização. Além da mudança de cor, observada em todos os sólidos obtidos nos processos de imobilização, os dados de espectroscopia eletrônica (dos sólidos, em emulsão de óleo Nujol) evidenciaram a imobilização das ferroporfirinas no HDL (detecção da banda Soret característica de ferroporfirinas na região em torno de 400 nm). Na análise por espectroscopia no infravermelho, as principais bandas que caracterizam a ferroporfirina ficam pouco evidenciadas diante da grande intensidade das bandas do suporte. No entanto, esta técnica foi importante para observar a inserção de ânions carbonatos e sulfatos no composto lamelar HDL. Sinais de ferro (III) em simetria axial ($g = 6,0$) e rômica ($g = 4,3$), foram observados a partir da análise de RPE para os compostos obtidos através das diferentes imobilizações no HDL, indicando certa distorção do anel ferroporfirínico quando imobilizado. A técnica de difratometria de raios-X (pó) dos sólidos mostrou, através de diferenças nas distâncias basais antes e após processos de imobilização, algumas evidências sobre o posicionamento das ferroporfirinas no suporte HDL obtido através dos diferentes processos aqui discutidos (imobilização entre lamelas ou superficialmente). Difratogramas dos sólidos resultantes de todas as imobilizações, exceto dos sólidos Fe(TSPP)/ZnAl, Fe(TDFSP)/ZnAl, foram idênticos ao do suporte puro, sugerindo que não houve efetiva formação de um novo sólido lamelar contendo ferroporfirina intercalada entre lamelas e sim, superficialmente. No caso do sistema ZnAl, a ferroporfirina parece estar imobilizada mais internamente na lamela (Figura 17). Porém, cristalitos menores de HDL foram obtidos e possivelmente há aglomeração

destes cristais nos sólidos obtidos. Para o sistema HDL_{GLY}, observou-se que a ferroporfirina não foi capaz de provocar expansão das lamelas do HDL_{GLY} quando este foi remontado. No entanto, a presença desse ânion ajuda na remontagem e alterações no difratograma denunciam sua presença no sólido. Portanto, pode-se concluir que esse processo a imobilização se deu de forma superficial, indicando que maior quantidade de ferroporfirina não foi retida no sólido, já que as áreas superficiais entre as lamelas não estão disponíveis para suportar a ferroporfirina.

Um teste catalítico buscando melhor tempo de reação para a formação dos produtos foi efetuado para o sistema Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY}, onde observou-se uma grande tendência à formação de produtos na primeira hora de reação. Esse tipo de análise para sistemas heterogêneos é bastante complexa, visto que, dificilmente consegue-se reproduzir as mesmas condições em reações diferentes. E, pelas flutuações observadas nos resultados, percebe-se que a técnica experimental não foi adequada, sendo pouco provável utilizar os dados obtidos como parâmetros cinéticos.

A Fe(TSPP), apresentou baixa atividade catalítica independente do processo de imobilização no HDL. Mesmo imobilizada mais internamente (em ZnAl), a atividade catalítica não foi diferente da observada no sólido HDL em que ela está imobilizada superficialmente.

Os resultados de catálise obtidos mostraram que o sólido obtido pela imobilização da Fe(TDFSPP) em HDL foi um dos melhores catalisadores apresentando rendimento total de até 89% na reação de oxidação de cicloexano. A imobilização superficial pode estar facilitando o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo do anel porfirínico. Reações com o catalisador Fe(TDFSPP)/ZnAl também foram efetuadas utilizando-se H₂O₂ como doador de oxigênio na presença e ausência do imidazol como co-catalisador, porém rendimentos inferiores a 2% foram observados.

Embora os rendimentos catalíticos obtidos utilizando-se Fe(TDFSPP)/HDL_{GLY} como catalisador tenham sido inferiores aos rendimento, por exemplo, das reações com o catalisador Fe(TDFSPP)/HDL, acredita-se que o sistema do HDL esfoliado seja mais promissor pois há possibilidade de imobilizar maior quantidade de ferroporfirina no suporte, já que na forma de monolamelas a área superficial

aumenta. Os maiores rendimentos obtidos na primeira e segunda reutilização foi com o sistema Fe(TDFSP)/HDL_{GLY} (~ 80% formação de álcool). Embora o catalisador recuperado e pronto para reutilização não tenha apresentado nenhuma diferença no difratograma de raios-X, os maiores rendimentos confirmam o melhor posicionamento do catalisador no suporte. Além disso, conclui-se que o catalisador não perdeu sua eficiência mesmo após sua reutilização.

Confirma-se a possibilidade de a ferroporfirina estar imobilizada mais internamente entre as lamelas nos sistemas FePor/ZnAl e FePor/HDL_{GLY}, visto que, tais sistemas apresentaram maior seletividade para o álcool nas reações de oxidação do cicloexano e menores rendimentos quando comparados com o sistema FePor/HDL.

Pôde-se verificar a influência dos substituintes periféricos do anel porfirínico nos processos catalíticos homogêneos e heterogêneos. Grupos eletronegativos volumosos ajudam a prevenir a dimerização e também, por conseguinte, a destruição do catalisador em catálise homogênea, porém, em sistemas imobilizados podem dificultar a reação por impedimento estérico. Ambas as porfirinas de segunda geração (Fe(TDFSP) e Fe(TCFSP)) são superiores em rendimento a porfirina de primeira geração Fe(TSP).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BEDIQUI, F.; *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 144 (1995).
- 2 - MEUNIER, B.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 578 (1986).
- 3 - SACZK, A. A.; Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UFPR (2000).
- 4 - MANSUY, D.; *Pure and Appl. Chem.*, **62**, 741 (1990).
- 5 - MEUNIER, B., SOROKIN, A.; *Acc. Chem. Res.*, **30**, 470 (1997).
- 6 - BENEDITO, F. L., NAKAGAKI, S., SACZK, A., PERALTA-ZAMORA, P. G., COSTA, M. C. M.; *Appl. Cat. A. General*, **250**, 1-11 (2003).
- 7 - CRESTINI, C., PASTORINI, A., TAGLIATESTA, P., *J. Molec. Cat. A: Chem.*, **208**, 195 (2003).
- 8 - TONG, Z., SHICHI, T., TAKAGI, K.; *Mat. Let.*, **4146**, 1-4 (2002).
- 9 - MILGRON, L. R., "The Colours of Life"; Oxford New York Tokyo, Oxford University Press (1997).
- 10 - MEUNIER, B.; *Chem. Rev.*, **92**, 1411-1456 (1992).
- 11 - ADLER, A. e LONGO, F. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3145 (1964).
- 12 - LINDSEY, J. S.; *J. Org. Chem.*, 827 (1987).
- 13 - GONSALVES, A. M. R., VAREJÃO, M. T. B. e PEREIRA, M. M.; *J. Heter. Chem.*, **28**, 635 (1991).
- 14 - YAN, J. Y., LEI, G. D.; *J. Catal.*, **43**, 161 (1996).
- 15 - KAIN, W. e SCHWEDERSKI, B.; "Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life" ed. Wiley (1994).
- 16 - DOLPHIN, D., TRAYLOR, T., XIE, L. Y.; *Acc. Chem. Res.*, **30**, 251 (1997).
- 17 - NAKAGAKI, S. Dissertação de Mestrado IQ- UNESP – Araraquara - SP (1988).
- 18 - PAULA, J. C., WALTERS, V. A.; *J. Phys. Chem.*, **99**, 4373 (1995).
- 19 - MANSO, P. C. M. C.; Tese de Doutorado, F. F. C. L. USP Ribeirão Preto - SP (1998).
- 20 - ADLER, A. D., LONGO, F. R., KAMPAS, F. KIM, F. J.; *Inorg Nucl. Chem.*, **32**, 2443 (1970).
- 21 - MALDOTTI, A., MANSUY, D.; *Inor. Chem.*, **35**, 1126 (1996).

- 22 - NAKAGAKI, S., MANGRICH, A. S., WYPYCH, F.; *Inorg. Chim. Acta*, **254**, 213 (1997).
- 23 - MANSUY, D.; *Coord Chem. Rev.*, **125**, 129-142 (1993).
- 24 - ZHANG, L., KUDO, T., TAKAYA, N., SHOUN, H. *International Congress Series*, **1233**, 197-198 (2002).
- 25 - NAKAGAKI, S. Tese de Doutorado F. FCL-RP - USP (1993).
- 26 - BATTIONI, P., RENAUD, J. P., BARTOLI, J. F., REINA-ARTILES, M., FORT, M. and MANSUY, D.; *J. Chem. Soc.*, **110**, 8462 (1988).
- 27 - (a) GROVES, J. T., NEMO, T. E., MEYER, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1032 (1979); (b) GROVES, J. T., NEMO, T. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6243 (1983); (c) GROVES, J. T., NEMO, T. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5786 (1983).
- 28 - ASSIS, M.D., LINDSAY, J. R.; *J. Chem. Perkin Trans.*, **2**, 2221 (1998).
- 29 - RAVIKANTH, M., REDDY, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1137 (1993).
- 30 - BATTIONI, P., MANSUY, D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **99**, 187 (1995).
- 31 - QUINTANA, C. A., ASSINK, R. A.; *Inorg. Chem.*, **28**, 3221, (1989).
- 32 - BARLOY, L., LALLIER, J. P., BATTIONI, P., MANSUY, D., PIFTARD, Y., TOURNOUX, M., VALIM, J. B., JONES, W. N.; *J. Chem.*, **16**, 71-80 (1992).
- 33 - HALMA, M., WYPYCH, F., DRECHSEL, S. M., NAKAGAKI, S.; *J. Porp. Phthal.*, **6**, 502 (2002).
- 34 - MARTINEZ-LORENTE, M. A., BATTIONI, P., KLEEMISS, W., BARTOLI, J. F., MANSUY, D.; *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **113**, 343 (1996).
- 35 - RIVES, V., ULIBARRI, M. A.; *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 61-120 (1999).
- 36 - FLEICHER B. E., PALMER M. J., SRIVASTAVA S. T., CHATERJEE, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 93 (1971).
- 37 - BONNET, S., FORANO, C., DE ROY, A., BESSE, J. P.; *Chem. Mat*, **8**, 1962 (1996).
- 38 - LI, B., HU, Y., ZHANG, R., CHEN, Z., FAN, W.; *Mat. Research Bulletin*, **38**, 1567-1572 (2003).
- 39 - YOU, Y., ZHAO, H., VANCE, G. F.; *App. Clay Sci.*, **21**, 217-226 (2002).
- 40 - CHIBWE, K., JONES, W.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **12**, 926 (1989).
- 41 - GUIMARÃES, J. L., MARANGONI, R., RAMOS, L. P., WYPYCH, F.; *J. Colloid Interf. Sci.* **227**, 445 (2000).

- 42 - KHALDI, M., DE ROY, A., CHAOUCH, M., BESSE, J. P.; Ann. Chim. Sci. Mat. **23**, 337-340 (1998).
- 43 - CARLINO, S., Solid State Ionics, **98**, 73-84 (1997).
- 44 - HIBINO, T., JONES, W.; J. Mat. Chem., **11**, 1321 (2001).
- 45 - OLANREWAJU, J., NEWALKAR, B. L., MANCINO, C., KOMARNENI, S.; Mat. Let., **45**, 307-310 (2000).
- 45 - TAGAYA, H., OGATA, A., KUWAHARA, T., OGATA, S., KARASU, M., KADOKAWA, J., CHIBA, K.; Microporous Mat., **7**, 151-158 (1996).
- 47 - WYPYCH, F., BUBNIAK, G. A., HALMA, M., NAKAGAKI, S.; J. Colloid Int. Sci, **264**, 203-207 (2003).
- 48 - REICHLE, W. T.; Chemitech, 59 (1986).
- 49 - REICHLE, W. T.; J. Catal., **94**, 547 (1985).
- 50 - KUWAHARA, T., TAGAYA, H., KADOKAVA, J.; Inorg. Chem. Comm. **4**, 63-65 (2001).
- 51 - BARLOY, L., LALLIER, J. P., BATTIONI, P. AND MANSUY, D.; New J. Chem., **16**, 71 (1992).
- 52 - KAGUNYA, W., BADDOUR-HADJEAN, R., KOOLI, F., JONES, W.; Chem. Phys., **236**, 226 (1998).
- 53 - WILSON, O. C., OLORUNYOEMI, T., JAWORSKI, A., BORUM, L., YOUNG, D., SIRIWAT, A., DICKENS, E., ORIAKHI, C. and LERNER, M.; Appl. Clay Sci., **15**, 265 (1999).
- 54 - CONSTANTINO, U., COLETTI, N., NOCCHETTI, M.; Langmuir, **16**, 10351-10358 (2000).
- 55 - SHAREFKIN, J. G. & SALTZMANN, H.; Org. Synth **43**, 62 (1963).
- 56 - VOGEL, A. I.; Análise Química Quantitativa, 5^a ed., Ed. Guanabara Koogan S.A., 314, Rio de Janeiro -RJ (1992).
- 57 - MANO, E. B., CEABRA, A. P.; Prática de Química Orgânica, Ed. Edgard Blücher, 3^a ed., 69 (1977).
- 58 - a) TURK, H., FORD, W. T.; J. Org.Chem., **51**, 1253-1260 (1991); b) NAKAGAKI, S., BENEDITO, F. L., WYPYCH, F., Journal of Mol. Cat. A. Chemical, **217**, 121 (2004).

- 59 - BUBNIAK, G. A., SCHREINER, H. W., MATTOSO, N., WYPYCH, F.; *Langmuir*, **18**, 5967 (2002).
- 60 - FALK, J. E.; "Porphyrins and Metalloporphyrins", B. B. A. Library, vol. 2, cap. 6, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1964).
- 61 - BECKER, R. S., ALLISON, J. B.; *J. Phys. Chem*, **67**, 2662, (1963).
- 62 - GOUTERMAN, M. em "The Porphyrins", Dolphin, D. (Editor), Academic Press, NY, vol. III, (1979).
- 63 - a) CAEMELBECKE, E. V., KUTNER, W. e KADISH, K. W.; *Inorg. Chem.*, **32**, 438, (1993); b) EVANS, D. F. e WOOD, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans II*, 3009, (1987).
- 64 - CHIBWE, M., UKRAINCZYK, L., BOYD A. S., PINNAVAIA J. T.; *Journal of Mol. Cat. A. Chemical*, **113**, 249 (1996).
- 65 - AISAWA, S., HIRAHARA, H., ISHIYAMA, K., OGASAWARA, W., UMETSU, Y., NARITA, E.; *J. of Solid State Chem.* (2003) Publicado online: www.sciencedirect.com.
- 66 - XAVIER, C. R.; Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UFPR (1998).
- 67 - BONNET, S., FORANO, C., DE ROY, A., BESSE, J. P.; *Chem. Mat*, **8**, 1962 (1996).
- 68 - NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 5th ed.* (1997).
- 69 - KHALDI, M., DE ROY, A., CHAOUCH, M. BESSE, J. P.; *Ann. Chim. Sci. Mat.* **23**, 337-340 (1998).
- 70 - THOMAS, M., J., RAJA, R., SANKAR, G., BELL, R., G.; *Acc. Chem. Res.*, **34**, 191 (2001).
- 71 - TRAYLOR, P. S., DOLPHIN, D., TRAYLOR, T. G.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 279 (1984).
- 72 - GROVES, J. T., HAUSHALTER, R. C., NAKAMURA, M., NEMO, T. E., EVANS, B. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2884 (1981).
- 73 - [3] a) NAKAGAKI, S., XAVIER, C. R., WOSNIAK, A. J., MANGRICH, A. S., WYPYCH, F., CANTÃO, M. P., DENICOLÓ, I., KUBOTA, L. T.; *J. Coll. Surf. A* **168**, 261 (2000); b) HERRON, N.; *J. Coord. Chem. Soc.* **19**, 25 (1998); c) BATTIONI, P.,

IWANEJKO, R., MANSUY, D., MLODNICKA, T., POLTOWICZ, J., CHANCHEZ, F.;
J. Mol. Catal. A: Chem., **109**, 91 (1996).

74 - COOK, B., R., SUSLICK, T., S.; J. Am. Chem. Soc., **108**, 7281 (1986).